Série A, n° 4631.
N° d'ordre : 5478.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre GOUDMAND
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRODUCTION ET DES RÉACTIONS DE QUELQUES ATOMES OU RADICAUX LIBRES EN PHASE GAZEUSE

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 octobre 1965 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président.*

CHAMPETIER, PANNETIER } *Examinateurs.*

IMPRIMERIE DURAND
LUISANT-CHARTRES

1965

Série A, n° 4631.
N° d'ordre : 5478.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre GOUDMAND
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRODUCTION ET DES RÉACTIONS DE QUELQUES ATOMES OU RADICAUX LIBRES EN PHASE GAZEUSE

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 26 octobre 1965 devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président.*

CHAMPETIER, PANNETIER } *Examinateurs*

IMPRIMERIE DURAND
LUISANT-CHARTRES

1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... N. ZAMANSKY.

BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRETIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches Physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J. P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
DEVILLIERS	T	Anatomie et Histologie comp.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation).
Mme LELONG	T	Mathématiques II (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie vég. (Orsay).
CASTAING	T	Physique II Thermo. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie végét. (Orsay).
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Évolution des êtres organisés.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques géné. (Orsay).
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Phys. des particules fondamentales (Orsay).
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).
M. JULIA		Études des Molécules naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physico-chimie des radioéléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LEIDEN

Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay).
De Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Lemée	T	Écologie vég. (Orsay).
Guerin	T	Chimie (M.P.C.). (Orsay).
M. Chatelet	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Électronique (Orsay).
Bouissières	T	Radiochimie.
Mme Couture	T	Thermodynamique et Méc. Physique.
Ellemberger	T	Géologie des grandes régions du globe.
Franc	T	Biol. animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale.
Stolkowski	T	Physiologie végétale.
Acher	T	Chimie Biol.
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont	T	Géophysique Ionosphère.
Bourreau	T	Botanique.
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga	T	Géologie.
Freon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des Probabilités.
Cailleux	T	Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. théor. et à la Phys. nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Méc. analytique et Méc. céleste.
Mlle Veil	T	Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécan. phys. et expérim.
Lacombe	T	Métallur. des métaux Nucl. (Orsay).
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques I (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique
Comolet	T	Mécanique des Fluides.
Corabœuf	T	Physiologie animale (Orsay).
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
J. Jullien		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
Malgrange	T	Tech. Math. de la Phys. (Orsay).
Olivier		Antropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre	T	Physique (E.N.S.) (Orsay)
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay)
Kahane	T	Mathémathiques (Orsay)
Samuel	T	Mathématiques (E.N.S. féminine).
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Abelès		Physique (S.P.C.N.).
Amat	T	Physique (P.C.B.).
Auboin	T	Géologie.
Mme Benoit-Gueutal	T	Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).
Bougis		Biologie marine (Villefranche/Mer)
Bruhat	T	Mathématiques (M.P.C.).
Brunn	T	Géologie historique (Orsay).
Chabbal	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
Deheuvels	T	Mathématique Propé.
D'Espagnat	T	Physique théorique (Orsay).
Furon	T	Géologie (S.P.C.N.).
Mme Gans	T	Génétique.
Geneves		Biologie végétale (P.C.B.).
Guilbert		Physique (C.U.S. Orléans).
Hupe	T	Pétrographie.
Hollande	T	Biologie générale.
Lions	T	Analyse numérique.
Maitte	T	Chimie (P.C.B.).
Meyer		Physique propédeutique.
Nicolas		Géologie appliquée.
Panigel		Biologie générale.
Ravier		Pétrographie.
Roseau	T	Méca. théor. des fluides.
Roubine	T	Electronique.
Silber	T	Chimie (P.C.B.).
Uebersfeld	T	Electronique.
Yvon	T	Théories Physiques.
Hervé	T	Mathématiques.
Neron	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
Mme Pecker-Wimel	T	Astrophysique.
Balkansky		Physique (M.P.C.).
Le Corre	T	Electricité.
Delcroix	T	Physique théorique (Orsay).
Gourdin		Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
Lehmann	T	Phys. Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
Nataf	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
Echalier		Biologie animale (P.C.B.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Lioret		Physiologie végét. (Orsay).
Dars		Géologie struc. et géol. appliquée.
Camefort	T	Botanique (agrégation).
Vichniewsky	T	Mécanique industrielle.
Blaquiere		Electronique (Orsay).
Arnous	T	Physique théorique.
Tatibouet		Chimie (C.S.U. Orléans).
Malliavin	T	Mathématique propé. (Orsay).
Gaudemar		Chimie propédeutique.
Perez y Jorba		Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
David	T	Chimie agrég. (Orsay).
Brousse	T	Mécanique théorique.
Rosch	T	Astronomie.
Guy	T	Physique expérimentale.
Mazard		Math. (M.P.C.).
Aorel Pierre		Physique (M.P.C.).
Lrsac		Programmation.
Gefebvre		Chimie (M.P.C.).
Chapeville		Biochimie.
Benoit		Physique (C.P.E.M.).
Rio		Chimie (C.P.E.M.).
Jauzein		Géologie (E.N.S.).
Prévost Georges		Biologie végétale (C.P.E.M.).
Favard P.		Biologie animale (C.P.E.M.).
Vilkas		Chimie (C.P.E.M.).
Mlle Ficini		Chimie (C.P.E.M.).
Lequeux		Astronomie.
Cohen Tannoudji		Physique (M.P.C.).
Tavernier		Physique (C.P.E.M.).
Mme Roizen		Physique (C.P.E.M.).
Durand M		Biologie animale (S.P.C.N.).
Pascaud		Physiologie.
Mme Petit		Biologie animale (C.P.E.N.).
Brousse		Géologie (Orsay).
Cagniac		Physique agrégation (Orsay).
Leberre		Zoologie (Orsay).
Scheffer		Microbiologie (Orsay).
de Gennes		Physique des solides (Orsay).
Riou		Physique nuclé. exp. (Orsay).
Clauser		Chimie biolo. (Orsay).
Chevalier		Physio. animale (Orsay).
Jancovici		Physique atomique (Orsay).
Falk-Vairant		Physique nucléaire (Orsay).
Fetizon		Chimie propé. (Orsay).
Cerf		Mathématiques (Orsay).
Lurcat		Physique.
Rigaudy		Chimie (S.P.C.N.).
Sigwalt		Chimie (S.P.C.N.).
Fournet		Électricité générale.
Collongues		Chimie (C.P.E.N.).
Dubert		Biochimie.
Lavorel		Biologie physico-chimique.
Morel F.		Physiologie comparée.
Talbot		Génétique chimique.
Mme Nougarede		Botanique.
François		Zoologie.
Ivanoff		Océanographie physique.
Cadiot		Chimie organique.
Baruch		Physique propédeutique.
Nozières		Physique générale.
Bok		Physique propédeutique
Slonimski		Génétique.

Secrétaire général.... R. Poullain.

A MONSIEUR GUY PANNETIER

Professeur à la Sorbonne.

HOMMAGE DE PROFONDE GRATITUDE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545818_0007

Ce travail a été effectué au laboratoire de Monsieur le Professeur Pannetier, de la Faculté des Sciences de Paris, et sous sa bienveillante direction.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a constamment manifesté.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Laffitte, Président de mon Jury et à Monsieur le Professeur Champetier, Membre de l'Institut, du grand honneur qu'ils m'ont fait de bien vouloir s'intéresser aux résultats de mes recherches et d'avoir accepté de juger ce travail.

Ma reconnaissance se tourne également vers Monsieur Guenebaut, Professeur à la Faculté des Sciences de Reims, qui m'a initié à la recherche.

J'ai le plaisir de remercier Mademoiselle Odile Dessaux, Maître-Assistante à la Faculté des Sciences de Paris, pour la collaboration amicale et les discussions fructueuses que nous avons eues durant quatre années de travail commun au laboratoire.

Je remercie sincèrement mes camarades du laboratoire et particulièrement le personnel technique pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les réactions chimiques rapides, mettant en jeu des atomes libres ou des radicaux sont souvent les sources d'émissions lumineuses provenant de transferts d'énergie entre les molécules, étapes intermédiaires de l'évolution de la réaction. Ces molécules excitées sont responsables des émissions de spectres discrets de bandes — ou de fonds continus dans l'ultraviolet et le visible. Leur caractérisation ne permet pas de dresser un bilan de toutes les espèces impliquées dans le schéma réactionnel puisqu'un nombre très restreint d'entre elles est susceptible d'observations spectroscopiques dans la flamme. Dans de telles conditions l'enregistrement des émissions des réactions lumineuses présente un intérêt analytique limité, par contre l'examen de la structure des spectres permet d'obtenir des renseignements précieux sur les échanges énergétiques au sein de la flamme, et ainsi de pouvoir atteindre certains stades déterminants de la réaction.

Ces conclusions sont particulièrement fécondes dans le cas d'excitations chimiques, sans équipartition de l'énergie suivant un équilibre thermodynamique de MAXWELL-BOLZMAN. Elles peuvent être, dans tous les cas, étayées par deux types de considérations théoriques : possibilité thermodynamique et respect de la règle de conservation du spin.

Le but de ce travail est l'application de la spectrographie moléculaire d'émission à l'étude de quelques réactions en phase homogène gazeuse par deux techniques :

a) excitation d'un gaz pur ou d'un mélange gazeux statique par le passage d'une onde de choc dans un tube de choc.

b) réaction en régime dynamique rapide d'un jet de gaz activé dans une décharge sur un combustible : il s'agit d'une flamme atomique.

Cette étude est divisée en quatre parties.

I. — La première est composée de trois chapitres. Le premier constitue une mise au point sur les processus hydrodynamiques dans un tube de choc : ce rappel nous a paru indispensable à une bonne explication des possibilités de l'appareil. Les deux suivants très courts sont une description rapide des dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de ce travail.

II. — La seconde partie, chapitres IV et V, est consacrée aux phénomènes spectroscopiques dans un tube de choc, et à leurs interprétations :

A. Comparaison systématique du comportement de gaz à formation exothermique : mélange $N_2 + H_2$, NH_3, H_2S, Cl_2S, F_6S et CS_2 et endothermique HN_3, CH_2N_2 et ClO_2. Ce parallèle nous a permis de dégager les caractères totalement opposés des deux types de décomposition.

B. Comparaison des spectres des mélanges $H_2S — O_2$ et $CS_2 — O_2$ obtenus après le passage d'une onde de choc d'une part, et en amorçant la réaction avec une étincelle électrique de l'autre.

C. Dans le cas de molécules endothermiques HN_3, DN_3 et ClO_2 le déséquilibre thermique caractérisant les émissions est à l'origine de données spectroscopiques nouvelles sur les radicaux NH, ND et ClO.

III. — Cette troisième partie se rapporte, pour sa plus grande part, à quelques flammes atomiques de l'azote.

Le chapitre VI est l'occasion d'une étude spectroscopique des jets moléculaires d'azote à cinétique de recombinaison rapide, obtenus immédiatement après l'excitation électrique du gaz. Deux réalisations expérimentales différentes sont utilisées :

1) un chalumeau à plasma.

2) une décharge électrique alternative sous basse pression.

Au point de vue spectroscopique nous avons mis en évidence dans un plasma d'azote l'émission prépondérante de l'ion N_2^+ : systèmes $^2\Pi_u — {}^2\Sigma_g^+$ de MEINEL et surtout le premier système négatif $^2\Sigma_u^+ — {}^2\Sigma_g^+$ dont quelques nouvelles bandes sont découvertes. L'excitation vibrationnelle assez faible de $N_2^+(^2\Sigma_u^+ — {}^2\Sigma_g^+)$ a conduit à préciser quelques hypothèses sur le mécanisme de la formation de ces ions excités.

L'apparition dans le dard à basse pression d'un groupe complexe d'émissions observé dans les flammes atomiques et attribué jusqu'ici soit à CN_2 soit à des niveaux vibrationnels élevés de l'azote est identifié de façon définitive au système $^1\Pi — {}^1\Delta$ de NH. D'un autre point de vue, ce dard paraît être une région dans laquelle les espèces actives d'azote issues

de la décharge sont transformées en azote atomique.

Les chapitres VII et VIII consistent essentiellement en :

A. L'étude détaillée des réactions de l'azote actif avec l'hydrogène atomique à partir de considérations spectroscopiques sur le rayonnement résultant du mélange des deux gaz actifs considérés, et de l'effet de l'irradiation de ce mélange par un faisceau de lumière ultraviolette.

Un mécanisme peut être préconisé qui met en jeu des états électroniquement excités de NH et de N_2. Ainsi la présence du second système positif de l'azote dans toutes les flammes atomiques de ce gaz sur des combustibles contenant l'élément hydrogène est expliquée. Les interprétations sont confirmées par l'étude dans des conditions identiques, du spectre du mélange résultant d'azote activé et d'ammoniac dissocié dans la décharge électrique.

Ces réactions sont aussi observées à 77 °K où :

— apparaît une luminescence bleue non quantifiée,

— est caractérisée au réchauffement la formation de NH_3 et de traces de N_2H_4.

L'obtention de cette luminescence est reliée à une molécule excitée de NH_3, au sujet de laquelle l'hypothèse d'un état triplet est avancée.

B. L'observation de postluminescences intervenant à la température de 77 °K qui sont mises en évidence — dans des conditions expérimentales bien déterminées — après les flammes sur les dérivés des hydrocarbures. Leurs spectres indiquent qu'il s'agit de flammes atomiques déplacées, mais ces observations ont permis de confirmer l'hypothèse de la formation d'un complexe d'addition comme processus initial de la réaction de l'atome d'azote sur une molécule organique.

C. L'examen du spectre de la flamme avec le diazométhane et sa comparaison avec celui obtenu avec la molécule isoélectronique — plus simple — d'acide azothydrique.

Des émissions très intenses qui apparaissent dans le voisinage des bandes de CN sont attribuées à une perturbation importante entre la molécule de CN produite initialement dans la réaction et celle de CN dans son état $^2\Sigma_u^+$. Ce phénomène permet une interprétation nouvelle des réactions de CH_2N_2 non seulement dans sa réaction avec l'azote activé, mais dans celles avec tous les atomes libres puisque ces émissions intenses sont observées dans toutes les flammes atomiques du diazométhane.

IV. — Cette dernière partie traite principalement des flammes atomiques d'hydrogène, d'oxygène et d'azote sur les dérivés du soufre dont la décomposition dans le tube de choc est l'objet du chapitre IV : H_2S, chlorures de soufre et CS_2.

A. La mise en évidence d'une émission de bandes du système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 au-dessus du niveau $v'(^3\Sigma_u^-) = 9$, au sujet duquel une prédissociation très importante est généralement observée, est interprétée par un mécanisme de préassociation à partir de $S(^3P)$ et d'états instables de la molécule S_2.

Dans les flammes atomiques de l'hydrogène des bandes nouvelles de S_2 sont mises en évidence en même temps qu'une dizaine d'émissions attribuées à des molécules polyatomiques du type S_n.

B. L'observation pour la première fois de spectres discrets dans l'émission — sous certaines conditions expérimentales — des flammes atomiques de l'oxygène sur CS_2 et Cl_2S_2 permet de préciser le mécanisme de ces flammes et de montrer que la luminescence non quantifiée habituellement signalée est une réaction secondaire de la cinétique de combustion.

C. Les spectres des flammes atomiques de H_2S et H_2O avec l'azote sont comparés. Les différences sont expliquées par la stabilité plus ou moins grande d'un complexe d'addition formé comme stade initial de la réaction de l'azote atomique. Le même type de complexe semble devoir être invoqué avec CS_2 dont la décomposition dans les flammes paraît être précédée par une excitation électronique.

D. L'action de l'azote activé sur H_2S et les chlorures de soufre entraîne l'excitation sélective de vingt-deux bandes d'un nouveau système de la molécule NS.

Les constantes vibrationnelles des niveaux inférieur et supérieur sont déterminées; il s'agit d'une transition $B^2\Pi — X^2\Pi$ d'un nouvel état électronique de NS vers son état fondamental. Ce niveau $NS(B^2\Pi)$ se dissocie normalement en atomes de soufre à l'état fondamental (^3P) et d'azote à l'état excité (^2D).

Le mécanisme de formation et d'excitation à l'état $(B^2\Pi)$ de NS est discuté.

E. L'interprétation des résultats des flammes avec les chlorures de soufre nécessite l'hypothèse de l'excitation d'une espèce radicalaire intermédiaire entre les chlorures de soufre et le soufre atomique ou moléculaire.

Une telle molécule transitoire est effectivement mise en évidence dans la photolyse éclair d'un mélange Cl_2S et Cl_4S — dans des conditions isothermes. Elle apparaît pouvoir être attribuée au radical ClS.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA FORMATION DES ONDES DE CHOC PLANES DANS UN TUBE

Généralités.

Une onde de choc dans un gaz est une importante discontinuité de pression, de température, de densité, etc... se déplaçant à une vitesse supérieure à celle du son dans ce fluide, vitesse d'autant plus grande que les discontinuités mentionnées ci-dessus le sont.

L'existence d'un tel phénomène peut être interprétée comme il suit d'après R. Becker [1] :

Fig. 1. — Interprétation de la formation d'une onde de choc dans un tube à partir d'ondes soniques : hypothèse de R. Becker.

Considérons un tube muni d'un piston auquel on communique une impulsion, et imaginons que celle-ci puisse être divisée en un grand nombre de petits mouvements élémentaires. Chacun d'eux crée une perturbation dans le gaz contenu dans le tube. Cette dernière est à l'origine d'une onde sonique se déplaçant à sa vitesse propre déterminée uniquement par les constantes physiques du gaz, et particulièrement par sa température qui va varier de façon notable ainsi que nous allons le voir.

Chaque onde correspondant à une légère compression adiabatique, la partie du fluide située en arrière de la première subit une légère augmentation de température, alors que les molécules se trouvent entraînées à une certaine vitesse; la seconde impulsion engendre dans ce milieu en mouvement, un peu différent du milieu initial, une onde un peu plus rapide, qui rattrape la première; et ainsi de suite pour les suivantes de plus en plus rapides. Ainsi conçoit-on qu'au bout d'un certain temps ces ondes soniques élémentaires se seront toutes rattrapées formant une onde de choc.

Au laboratoire une onde de choc peut être créée dans un « tube de choc »; celui-ci consiste essentiellement en un long tube divisé en deux parties par un diaphragme complètement étanche : une chambre basse pression (B.P.) la plus longue dans laquelle est introduit le gaz expérimental sous une pression de quelques millibars et une chambre haute pression (H.P.) la plus courte dans laquelle de l'hydrogène ou de l'hélium sont introduits sous une pression de quelques bars.

La rupture du diaphragme sous l'influence de la pression implique la détente des gaz contenus dans

le tube H.P. jouant ainsi le rôle de piston dans la formation de l'onde de choc.

Expérimentalement il a été montré que celle-ci est sensiblement plane ([2]).

On se représentera aisément l'allure du phénomène à l'aide du schéma suivant (fig. 2).

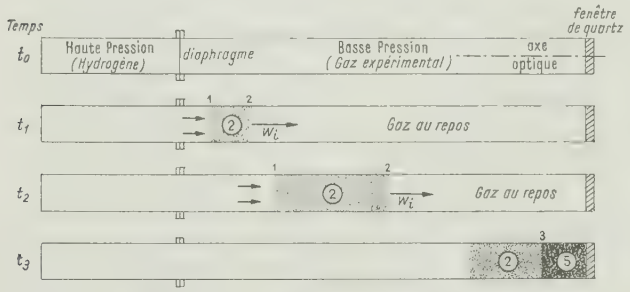


Fig. 2. — Phénomènes thermodynamiques dans le tube de choc après le passage de l'onde.

1. Surface de séparation des gaz Haute et Basse pression.
2. Front de l'onde de choc incidente.
3. Front de l'onde de choc réfléchie.

Zone 2. Gaz expérimental soumis à l'onde incidente.

Zone 5. Gaz expérimental soumis aux ondes incidentes puis réfléchie.

La rupture du diaphragme sous l'influence de la haute pression convenablement choisie s'accompagne d'une détente instantanée du gaz H.P. et de l'apparition d'un front d'onde de choc se propageant dans le gaz expérimental à une vitesse supersonique W_i.

En pratique la rupture du diaphragme n'est jamais rigoureusement instantanée : il se forme des ondes de compression rapidement transformées en onde de choc : il en résulte que l'apparition du front d'onde n'est pas en général immédiate.

L'onde de choc ainsi formée entraîne la délimitation d'une zone du gaz expérimental (notée 2) ayant subi une compression adiabatique : *en avant*, par le front de l'onde — siège des discontinuités de température et de pression — qui se propage à la vitesse W_i dans le gaz expérimental au repos; *en arrière* par la surface de séparation des gaz H.P. et B.P., se déplaçant à une vitesse inférieure v; entre ces deux surfaces la zone 2 est caractérisée par des facteurs uniformes de pression, densité et température élevée; les particules s'y déplaçant à la vitesse moyenne v.

La formation d'une onde de choc réfléchie sur l'extrémité du tube dans le gaz à l'état 2 entraîne dans la zone 5 la formation d'une nouvelle compression adiabatique ainsi qu'une nouvelle augmentation de la température du gaz expérimental, qui reste dans cet état jusqu'à l'arrivée des ondes de décompressions réfléchies sur l'extrémité du tube H.P. (cf. fig. 3).

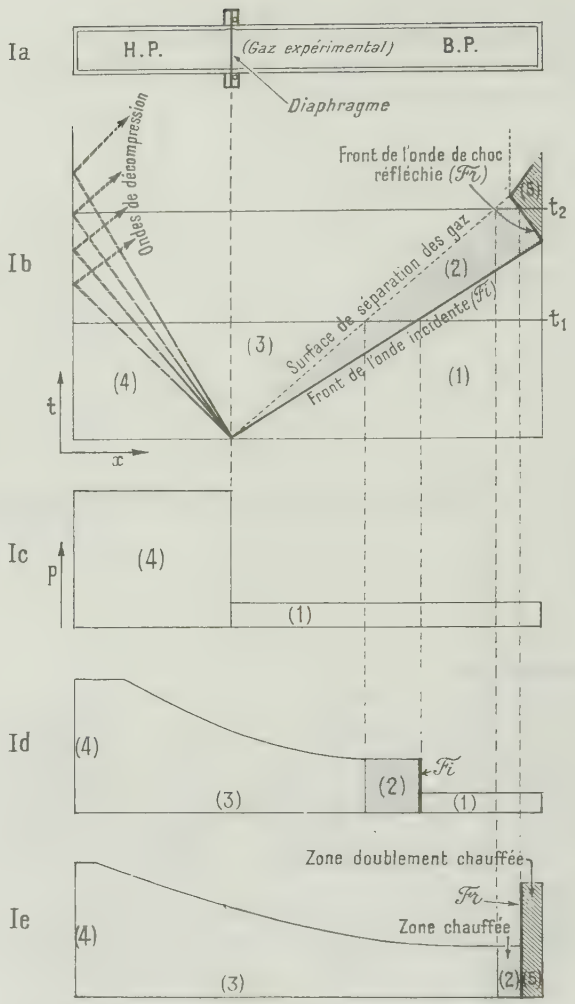


Fig. 3. — Schéma représentant l'évolution de la pression dans le tube de choc.

Zone 1. Gaz expérimental au repos.

Zone 2. Gaz expérimental soumis à l'onde de choc incidente.

Zone 3. Gaz Haute-Pression atteint par les ondes soniques de décompression.

Zone 4. Gaz Haute-Pression au repos.

Zone 5. Gaz expérimental soumis à l'onde de choc réfléchie.

F_i Front de l'onde choc incidente.
F_r Front de l'onde de choc réfléchie.

ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES ONDES DE CHOC

Pour mettre clairement en évidence les paramètres qui contribuent d'une manière fondamentale à la puissance et à l'efficacité d'une onde de choc, nous considérons le phénomène sous son aspect le plus simple, et le plus général; ainsi nous supposerons dans ce qui suit que les gaz sont parfaits, de chaleur spécifique constante et de viscosité nulle; nous

négligerons également l'influence des phénomènes d'ionisation ou de dissociation susceptibles de modifier profondément les facteurs vitesse, température, pression, densité... qui caractérisent l'onde de choc et les gaz situés derrière elle.

Nous indiquons ci-dessous (cf. tableau I) la signification des symboles et observations qui seront utilisés au cours de ces considérations théoriques. Tous les calculs sont rapportés à l'unité de masse gazeuse.

TABLEAU I

On note :

coefficient 1	le gaz expérimental B.P. *avant* le passage de l'onde de choc.
coefficient 2	le gaz expérimental B.P. *après* le passage de l'onde de choc incidente.
coefficient 3	la portion du gaz H.P. « porteur » détendu après la rupture de la membrane par le passage des ondes soniques de décompression.
coefficient 4	la portion de gaz H.P. non atteinte par les ondes de décompression.
coefficient 5	la portion du gaz expérimental B.P. après le passage de l'onde réfléchie.
a_n	vitesse du son dans le gaz considéré.
C_p, C_v et γ	chaleurs spécifiques à pression et à volume constants ainsi que leur rapport $\frac{C_p}{C_v}$.
p_n	la pression.
ρ_n	masse spécifique du gaz considéré.
H	enthalpie par unité de masse.
v_n	vitesse absolue de propagation des gaz vers l'extrémité du tube.
W_i et W_r	vitesses absolues des ondes de choc incidente et réfléchie.
$U_n = v_n - W_i$	vitesse de déplacement du milieu n en prenant l'origine des vitesses sur le front de l'onde de choc.
$M_n = \frac{U_n}{a_n}$	nombre de Mach.

Action thermodynamique de l'onde incidente

Considérons la portion de gaz — qui pendant l'unité de temps — traverse une surface unité de l'onde de choc et passe ainsi de la région 1 dans la région 2 : *en régime stationnaire* rapidement atteint après formation de l'onde de choc nous pouvons exprimer les trois relations de conservation suivantes (cf. fig. 4).

a) *de la masse gazeuse* lors de la traversée de l'onde de choc :

$$\rho_1 U_1 = \rho_2 U_2. \qquad (I,1)$$

b) D'après le principe fondamental de la dynamique $f\,dt = m\,dv$ soit ici

$$(P_2 - P_1)\,dt = (U_1 - U_2)\,\rho_1 U_1\,dt$$

que l'on peut combiner avec (I,1) :

$$(P_2 - P_1)\,dt = (\rho_1 U_1^2 - \rho_2 U_2^2)\,dt$$

d'où

$$P_1 + \rho_1 U_1^2 = P_2 + \rho_2 U_2^2. \qquad (I,2)$$

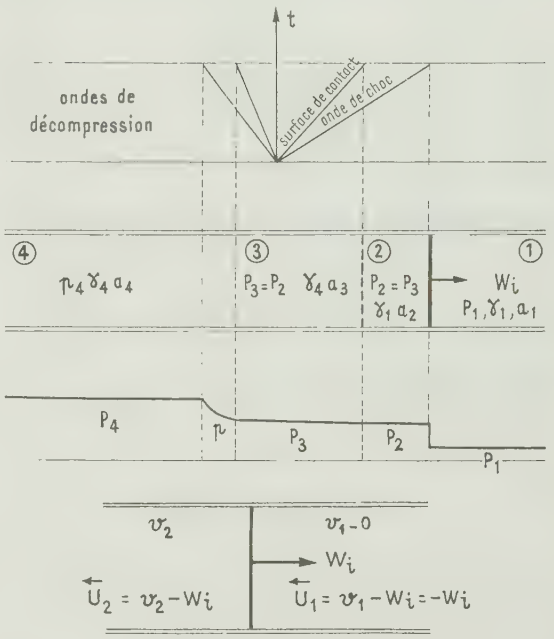


Fig. 4 et 4 *bis.* — Diagramme des variables thermodynamiques dans les différentes zones après le passage de l'onde incidente.

c) *de l'énergie* puisque le phénomène ne donne lieu à aucun échange d'énergie avec le milieu extérieur :

$$H_1 + \frac{1}{2} U_1^2 = H_2 + \frac{1}{2} U_2^2, \qquad (I,3)$$

relative à l'unité de masse de gaz.

Le gaz étant supposé parfait $H = (C_v + R)T$ d'où $H = \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT$. Soit pour l'unité de masse de gaz où $RT = \frac{P}{\rho}$.

$$H = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{P}{\rho}.$$

L'équation (I,3) devient alors

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{1}{2} U_1^2 = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} \frac{P_2}{\rho_2} + \frac{1}{2} U_2^2 \qquad (I,3\ bis)$$

En tenant compte de (I,1) dans (I,2)

$$P_1 + \frac{\rho_2^2}{\rho_1} U_2^2 = P_2 + \rho_2 U_2^2$$

soit

$$P_2 - P_1 = \frac{\rho_2}{\rho_1} (\rho_2 - \rho_1) U_2^2$$

ce qui entraîne

$$U_2^2 = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{P_2 - P_1}{\rho_2 - \rho_1} \qquad (I,4)$$

et par symétrie

$$U_1^2 = \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{P_2 - P_1}{\rho_2 - \rho_1}. \qquad (I,5)$$

En combinant (I,4) et (I,5) avec (I,3 *bis*)

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}\frac{P_1}{\rho_1} + \frac{1}{2}\left[\frac{\rho_2}{\rho_1}\frac{P_2 - P_1}{\rho_2 - \rho_1}\right] = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}\frac{P_2}{\rho_2} + \frac{1}{2}\left[\frac{\rho_1}{\rho_2}\frac{P_2 - P_1}{\rho_2 - \rho_1}\right]$$

soit

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1}[P_1\rho_2 - P_2\rho_1] = \frac{1}{2}[\rho_1^2 - \rho_2^2]\left[\frac{P_2 - P_1}{\rho_2 - \rho_1}\right] = \frac{1}{2}[\rho_1 + \rho_2][P_1 - P_2]$$

ou encore

$$\left[\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - 1} - \frac{1}{2}\right][P_1\rho_2 - P_2\rho_1] = \frac{1}{2}[P_1\rho_1 - P_2\rho_2]$$

d'où

$$\frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1} = \frac{P_1\rho_2 - P_2\rho_1}{P_1\rho_1 - P_2\rho_2} = \frac{\rho_1\frac{P_2}{P_1} - \rho_2}{\rho_2\frac{P_2}{P_1} - \rho_1}$$

dont on tirera

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1 - \left(\frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}\right)\frac{\rho_1}{\rho_2}}{\frac{\rho_1}{\rho_2} - \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}} \qquad (I,6)$$

et

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{U_1}{U_2} = \frac{\frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1} + \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}\right)\frac{P_2}{P_1} + 1}. \qquad (I,7)$$

Ces deux dernières égalités sont appelées relations de Rankine-Hugoniot; à partir de celles-ci il est possible de déduire les caractéristiques physiques du gaz après le passage de l'onde de choc :

En effet, d'après l'équation (I,2) nous pourrons écrire :

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \frac{\rho_1 U_1^2 - \rho_2 U_2^2}{P_1}$$

soit en tenant compte de (I,1)

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \frac{\rho_1 U_1^2}{P_1}\left[1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right]$$

posons alors, ainsi que nous l'avons défini

$$M_i = \frac{U_1}{a_1} \qquad \text{avec} \qquad a_1 = \sqrt{\frac{P_1 V}{m}\gamma_1}$$

soit pour l'unité de masse gazeuse

$$a_1 = \sqrt{\frac{\gamma_1 P_1}{\rho_1}} \qquad \text{et} \qquad M_i = U_1\sqrt{\frac{\rho_1}{\gamma_1 P_1}}$$

on aura

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \gamma_1 M_i^2\left[1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right]$$

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = 1 - \frac{\frac{P_2}{P_1} - 1}{\gamma_1 M_i^2} \qquad (I,8)$$

et comme l'on sait d'après (I,7)

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{(\gamma_1 - 1)\frac{P_2}{P_1} + (\gamma_1 + 1)}{\frac{P_2}{P_1}(\gamma_1 + 1) + \gamma_1 - 1}$$

nous obtiendrons par identification des seconds membres des deux expressions précédentes :

$$1 - \frac{\frac{P_2}{P_1} - 1}{\gamma_1 M_i^2} = \frac{(\gamma_1 - 1)\frac{P_2}{P_1} + (\gamma_1 + 1)}{(\gamma_1 - 1) + (\gamma_1 + 1)\frac{P_2}{P_1}} - 1 = \frac{2\left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)}{(\gamma_1 - 1) + (\gamma_1 + 1)\frac{P_2}{P_1}}$$

ce qui implique

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma_1 M_i^2 - (\gamma_1 - 1)}{\gamma_1 + 1} \qquad (I,9)$$

et en tenant compte de (I,8)

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\gamma_1 M_i^2}{\gamma_1 M_i^2 - \left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)} = \frac{(\gamma_1 + 1)M_i^2}{(\gamma_1 - 1)M_i^2 + 2}. \qquad (I,10)$$

Enfin la relation des gaz parfaits appliquée à l'unité de masse dans les parties (1) et (2) du tube permet d'écrire

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \times \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{[2\gamma_1 M_i^2 - (\gamma_1 - 1)][(\gamma_1 - 1)M_i^2 + 2]}{(\gamma_1 + 1)^2 M_i^2}$$

qu'il est plus commode d'écrire sous la forme équivalente

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\left[\gamma_1 M_i^2 - \frac{\gamma_1 - 1}{2}\right]\left[\frac{\gamma_1 - 1}{2}M_i^2 + 1\right]}{\left[\frac{\gamma_1 + 1}{2}\right]^2 M_i^2}. \qquad (I,11)$$

Les formules (I,9) et (I,11) permettent d'avoir la pression et la température du gaz B.P. après le passage de l'onde de choc, par la seule connaissance de la vitesse absolue de cette onde de choc.

Remarque.

La relation (I,9) implique que les phénomènes observés après le passage de l'onde de choc ne se produisent pas à la « basse pression » P_1 mais à la

pression P_2 très supérieure : par exemple pour $\gamma = 1{,}4$, $M = 10$ Machs et $P_1 = 5$ millibars, $P_2 \simeq 575$ millibars et si $T_1 = 293\,°K$, $T_2 \simeq 5\,860\,°K$.

Cas de l'onde réfléchie.

En reprenant les notations précédentes, et en plaçant l'origine des coordonnées sur l'onde réfléchie de vitesse absolue $-W_2$ on aura

$$U'_2 = W_2 + v_2.$$

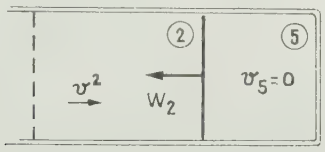


Fig. 5. — Onde réfléchie.

D'autre part, la réflexion de l'onde étant normale à l'extrémité du tube, la vitesse moyenne des particules *derrière le front* de l'onde réfléchie est nulle, en première approximation :

$$v_5 = 0 \qquad \text{d'où} \qquad U_5 = W_2 - v_5 = W_2.$$

Nous définissons le nombre de Mach relatif à l'onde réfléchie $M_R = \dfrac{U'_2}{a_2}$.

D'après les relations (I,1) et (I,10) nous avons

$$U_1 - U_2 = \left[1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right] U_1 = \frac{2a_1[M_i^2 - 1]}{[\gamma_1 + 1]M_i}$$

soit

$$U_1 - U_2 = v_2 - v_1 = \frac{2a_1}{\gamma_1 + 1}\left[M_i - \frac{1}{M_i}\right] \qquad (I,12)$$

En comparant avec les vitesses définies par rapport à l'onde de choc réfléchie, on peut écrire par analogie avec (I,12)

$$U'_2 - U_5 = v_2 + v_5 = \frac{2a_2}{\gamma_1 + 1}\left(M_r - \frac{1}{M_r}\right), \qquad (I,13)$$

comme v_1 et v_5 sont nuls, les deux équations conduisent à

$$v_2 = \frac{2a_1}{\gamma_1 + 1}\left(M_i - \frac{1}{M_i}\right) = \frac{2a_2}{\gamma_1 + 1}\left(M_r - \frac{1}{M_r}\right). \qquad (I,14)$$

La première partie de cette égalité donne la vitesse des particules dans la zone 2 ainsi que celle de la surface de séparation des deux gaz H.P. et B.P., tandis que la seconde partie met en évidence le fait que le calcul de la puissance de l'onde réfléchie ne nécessite que la connaissance du « nombre de Mach » correspondant au gaz situé derrière l'onde de choc incidente.

Dans un autre ordre d'idée les lois sur la vitesse de propagation du son dans les gaz permettent d'écrire :

$$\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2 = \frac{P_2}{P_1}\frac{\rho_1}{\rho_2}$$

soit en tenant compte de (I,7)

$$\left(\frac{a_2}{a_1}\right)^2 = \frac{P_2}{P_1}\left(1 + \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}\cdot\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1} + \frac{P_2}{P_1}\right)^{-1}. \qquad (I,15)$$

Par symétrie avec (I,9) nous avons en considérant l'onde réfléchie

$$\frac{P_5}{P_2} = \frac{2\gamma_1 M_r^2 - (\gamma_1 - 1)}{\gamma_1 + 1}. \qquad (I.16)$$

Des calculs analogues à ceux développés pour l'onde incidente montrent d'après (I,14), (I,15), (I,9) et (I,16) que

$$\frac{P_5}{P_2} = \frac{\dfrac{\gamma_1 + 1}{\gamma_1 - 1} + 2 - \dfrac{P_1}{P_2}}{1 + \dfrac{\gamma_1 + 1}{\gamma_1 - 1}\dfrac{P_1}{P_2}}. \qquad (I,17)$$

En tenant compte de l'approximation des gaz parfaits et que l'on a par symétrie avec (I,7) :

$$\frac{U_2}{U_5} = \frac{\rho_5}{\rho_2} = \frac{\dfrac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1} + \dfrac{P_5}{P_2}}{\dfrac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}\dfrac{P_5}{P_2} + 1} \qquad (I,18)$$

$$\frac{T_5}{T_2} = \frac{P_5}{P_2}\,\frac{\left(\dfrac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}\right)\dfrac{P_5}{P_2} + 1}{\dfrac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1} + \dfrac{P_5}{P_2}}. \qquad (I,19)$$

La combinaison de (I,17), (I,9) et (I,15) donne

$$\frac{P_5}{P_1} = \left[\frac{2\gamma_1 M_i^2 - (\gamma_1 - 1)}{\gamma_1 + 1}\right]\left[\frac{(3\gamma_1 - 1)M_i^2 - 2(\gamma_1 - 1)}{(\gamma_1 - 1)M_i^2 + 2}\right]. \qquad (I,20)$$

Dans ces conditions (I,19) devient

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\{2(\gamma_1 - 1)M_i^2 + (3 - \gamma_1)\}\{(3\gamma_1 - 1)M_i^2 - 2(\gamma_1 - 1)\}}{(\gamma_1 + 1)^2 M_i^2}. \qquad (I,21)$$

De même que la simple mesure de la vitesse de l'onde de choc incidente permet une évaluation approximative des constantes physiques des gaz après le passage de l'onde incidente — grâce aux relations (I,9) et (I,11) — les formules (I,19) et (I,21) donnent une approximation acceptable relative à ces mêmes constantes après le passage de l'onde réfléchie. En particulier le calcul montre que T_5 est toujours approximativement le double de T_2.

Dans les conditions de l'exemple choisi pour illustrer l'effet de l'onde incidente on aurait

$P_5 \simeq 2\,100$ millibars $\qquad T_5 \simeq 12\,600\,°K$,

Caractéristiques de l'onde incidente par rapport aux propriétés physiques des deux gaz contenus dans le tube.

Une évaluation très approximative de la vitesse de l'onde incidente en fonction des pressions et des constantes thermodynamiques des gaz contenus dans les chambres H.P. et B.P. du tube de choc a été développée par E. L. Resler, S. C. Lin et A. Kantrovitz [3]. Ce calcul a le mérite de préciser les paramètres intervenant sur la vitesse de l'onde :

1) Dans la région 3 qui n'est atteinte que par des ondes soniques de décompression correspondant à des phénomènes adiabatiques, on établit que par rapport à la région 4 immobile

$$\frac{P_4}{P_3} = \left(\frac{a_4}{a_3}\right)^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}}. \qquad (I,22)$$

Cette relation s'obtient en combinant $a^2 = \frac{\gamma P}{\rho}$ (vitesse du son dans un gaz) à $\frac{P}{\rho^\gamma} = \text{const.}$ (condition adiabatique appliquée à l'unité de masse) dans les milieux 3 et 4.

2) La quantité

$$\Pi = \left(\frac{2}{\gamma} - 1\right) a - v \qquad (I,23)$$

est constante et se conserve dans les différents milieux :

Appliquons en effet la relation fondamentale de la dynamique $F = m\frac{dv}{dt}$ à un élément d'épaisseur dx soumis à l'action d'une onde sonique de vitesse a

$$-dP = \rho\, dx\, dv / \frac{1}{a}\, dx = \rho a\, dv,$$

la condition d'isoentropisme donne d'autre part

$$\frac{dP}{P} = (C_p/R)\frac{dT}{T} = 2(C_p/R)\frac{da}{a},$$

en combinant ces deux dernières relations avec $a^2 = \frac{\gamma P}{\rho}$ on obtient

$$\left(\frac{2C_p}{\gamma R}\right) da + dv = 0$$

soit :

$$\frac{2}{\gamma - 1}\, da + dv = 0$$

et par intégration (I,23)

Vitesse maximum de l'onde incidente.

Les considérations précédentes permettent d'obtenir des renseignements sur la vitesse de l'onde incidente : en effet la relation (I,23) donne

$$\frac{2a_3}{\gamma_4 - 1} + v_3 = \frac{2a_4}{\gamma_4 - 1} \qquad \text{puisque} \qquad v_4 = 0.$$

En associant cette égalité avec (I,22) et comme $v_3 = v_2$ et $P_4 = P_3$ on obtient :

$$P_4 = P_2 \left[\frac{a_4}{a_4 - \frac{1}{2}(\gamma_4 - 1)v_2}\right]^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}}$$

d'où en tenant compte de ce que le rapport $\frac{P_2}{P_1}$ a été calculé précédemment (I,9)

$$\frac{P_4}{P_1} = \left[\frac{2\gamma_1 M_i^2 - (\gamma_1 - 1)}{\gamma_1 + 1}\right]\left[\frac{a_4}{a_4 - \frac{1}{2}(\gamma_4 - 1)v_2}\right]^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}} \qquad (I,24)$$

Il a été établi grâce à (I,14) :

$$v_2 = \frac{2a_1}{\gamma_1 + 1}\left(M_i - \frac{1}{M_i}\right).$$

On obtient en reportant dans (I,24)

$$\frac{P_4}{P_1} = \left[\frac{2\gamma_1 M_i^2}{\gamma_1 + 1} - \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}\right]\left[\frac{1}{1 - \left(\frac{\gamma_4 - 1}{\gamma_1 + 1}\right)\frac{a_1}{a_4}\left(M_i - \frac{1}{M_i}\right)}\right]^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}}. \qquad (I,25)$$

expression permettant de relier le rapport des pressions à la vitesse de l'onde de choc incidente et montrant qu'ils varient dans le même sens.

Si $\frac{P_4}{P_1} \to \infty$ ce qui pratiquement est le cas puisque on le prend toujours très grand expérimentalement, on peut voir d'après (I,25), que l'expression

$$1 - \frac{\gamma_4 - 1}{\gamma_1 + 1}\frac{a_1}{a_4}\left(M_i - \frac{1}{M_i}\right)$$

tend vers zéro.

En négligeant $\frac{1}{M_i}$ devant M_i ce qui est dans l'ordre d'approximation adopté, une vitesse maximum pour l'onde incidente est obtenue.

$$M_\infty = \frac{W_i - v_2}{a_1} = \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_4} \times \frac{a_4}{a_1}. \qquad (I,26)$$

En combinant (I,26) avec (I,3) et en tenant

pour négligeable l'enthalpie du gaz 4 par rapport au gaz 2 :

$$\frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2}{T_4} = \frac{\gamma_4(\gamma_1 - 1)}{2\gamma_1}\left(\frac{\gamma_1 + 1}{\gamma_4 - 1}\right)\frac{\mu_1}{\mu_4} \qquad (I,27)$$

Application à l'onde réfléchie.

La relation (I,14)

$$\frac{2a_2}{\gamma_1 + 1}\left(M_r - \frac{1}{M_r}\right) = \frac{2a_1}{\gamma_1 + 1}\left(M_i - \frac{1}{M_i}\right)$$

permet de déterminer la valeur limite de M_r lorsque $M_i \to M_\infty$. On aboutit à

$$\left(M_r - \frac{1}{M_r}\right) = \left[\frac{(\gamma_1 + 1)^2}{2\gamma_1(\gamma_1 - 1)}\right]^{1/2} \qquad (I,28)$$

que l'on peut simplifier en négligeant $\frac{1}{M_r}$ devant M_r.

Facteurs déterminant la puissance d'une onde de choc.

Les relations précédentes (I,25) à (I,28) sont établies avec un éventail d'approximations beaucoup trop grossières pour évaluer d'une façon intéressante les conditions physiques des gaz après le passage des ondes incidente et réfléchie... Expérimentalement on procède par mesure directe de la variable étudiée ou par une détermination de la vitesse de l'onde suivie par l'application des formules (I,9), (I,11), (I,19) et (I,21).

Il n'en reste pas moins que ces relations (I,25) (I,28) permettent d'établir clairement les faits suivants :

1) l'onde de choc est d'autant plus intense que le rapport des pressions P_4/P_1 est élevé (ce qui paraît évident *a priori*).

2) L'équation (I,27) indique que pour un gaz donné à basse pression, celui-ci est porté à une température d'autant plus élevée par l'onde de choc incidente que le gaz H.P. est plus léger.

La même conclusion peut être déduite de (I,26) dans laquelle il apparaît que la vitesse de propagation de l'onde incidente sera d'autant plus élevée que le rapport $\frac{a_4}{a_1}$ de la vitesse du son dans le gaz H.P. à la vitesse correspondante dans le gaz B.P. sera grand.

Aussi utilise-t-on dans la plupart des cas l'hydrogène ou l'hélium comme gaz porteur haute-pression.

3) L'obtention de températures élevées peut être améliorée : en multipliant T_4 par un facteur k on peut voir que T_2 et T_5 sont approximativement multipliés par le même facteur. Certains auteurs [4] ont d'ailleurs mis à profit cette propriété en chauffant le gaz H.P. avant de provoquer l'onde de choc, soit par chauffage direct, soit par réaction chimique dans le gaz porteur H.P. avant la rupture du diaphragme.

Influence des facteurs négligés dans les considérations théoriques précédentes.

D'un point de vue beaucoup plus général que celui considéré jusqu'ici on peut résoudre tous les problèmes thermodynamiques posés par l'onde de choc, autrement dit les facteurs pression, température, densité, vitesse d'écoulement, dissociation et ionisation... existant derrière le front de l'onde en écrivant les équations exprimant les conservations (I,1) (I,2) et (I,3), auxquelles on peut joindre des équations d'état de la forme

$$P/\rho = \frac{1}{M}(1 + \alpha)RT.$$

pour rendre compte de la dissociation et de l'ionisation et des termes correctifs pour introduire l'effet des excitations électroniques et de la réalité des gaz [5, 6, 7].

Ces équations sont applicables aussi bien à l'onde incidente qu'à l'onde réfléchie. Les calculs sont assez complexes dès qu'on leur demande une certaine

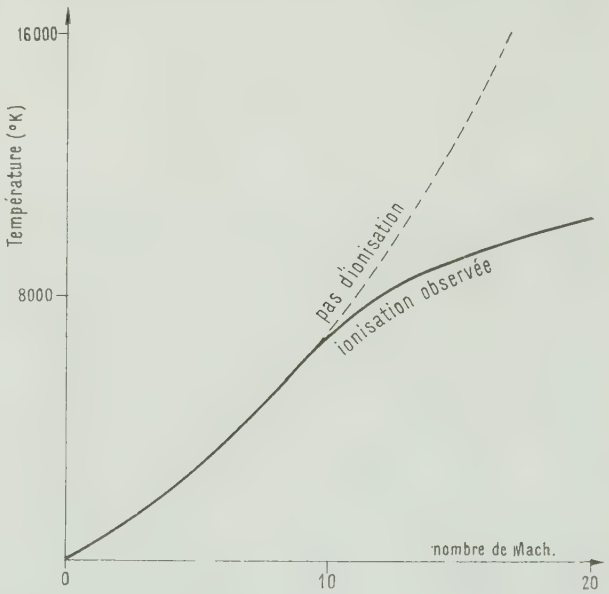


Fig. 6. — Influence de l'ionisation sur la température après le passage de l'onde de choc.

précision, et nécessitent l'utilisation d'une calculatrice électronique.

Il est important de remarquer que la température atteinte est fortement limitée par l'ionisation, la dissociation des molécules et la dissipation de l'énergie sur les différentes liaisons dans le cas des molécules polyatomiques. On remédie à ces deux derniers inconvénients en utilisant comme gaz expérimentaux B.P. des mélanges très dilués du composé chimique étudié dans des gaz monoatomiques purs, Argon ou krypton : d'une part on augmente et on stabilise la température du gaz — d'autre part on peut le porter à des températures variables et bien reproductibles par la réalisation de différentes concentrations dans le gaz inerte.

Quant à l'ionisation, son effet devient très important à partir d'une certaine température. Le schéma ci-dessus (fig. 6) illustre l'intervention de l'ionisation sur la limite de l'élévation de température. Il met clairement en évidence que l'influence de cette ionisation ne devient appréciable qu'au-dessus de vitesses de l'ordre de 10 Machs, c'est-à-dire généralement supérieures à celles créées dans notre travail expérimental.

CHAPITRE II

INTÉRÊT ET RÉALISATION EXPÉRIMENTALE D'UN TUBE DE CHOC

I. — Intérêt des études expérimentales par pyrolyse dans une onde de choc.

En se plaçant du point de vue de l'étude des réactions chimiques à haute température, le tube de choc s'est révélé une technique particulièrement adaptée et féconde. On peut y produire des élévations de température quasi-instantanées, impossibles à obtenir par un autre dispositif, jusqu'à 15 000° à 18 000° dans de l'argon ou du xenon pur ([8]) avec un tube de choc classique.

Les conditions dans lesquelles ces températures sont obtenues se présentent d'une manière particulièrement favorable :

L'élévation de température est instantanée (d'un ordre de grandeur inférieur à la milliseconde) et a lieu de façon tout à fait homogène sans l'intermédiaire d'une surface chauffante en sorte qu'il n'y a jamais lieu de tenir compte de phénomènes de parois ou de gradient de température.

La théorie du tube de choc semble indiquer que, d'une façon générale, la production d'atomes ou de radicaux libres est un phénomène en « équilibre thermodynamique » par opposition avec la photolyse éclair, par exemple, permettant aussi l'étude des réactions en phase homogène, mais dans laquelle l'activation photochimique conduit à des conditions de « non équilibre » thermique.

En fait, nous verrons dans la conclusion à la présente étude sur les ondes de choc, que cet « équilibre » ne peut être considéré comme réel qu'en première approximation.

Le tube de choc permet de produire des températures déterminées dans un large éventail de valeurs en faisant varier soit la composition du mélange expérimental (dilution dans un gaz inerte) soit le rapport des pressions dans les deux tubes H.P. et B.P. au moment de la rupture du diaphragme.

Enfin la réaction pourra être bloquée rapidement (particularité intéressante dans le cas des études cinétiques) par les ondes de décompression.

Plusieurs aspects du domaine d'utilisation du tube de choc peuvent tenter le physico-chimiste :

a) Étude cinétique de la dissociation thermique des gaz en phase homogène en suivant les réactions par spectrophotométrie d'absorption ([9]) ou par analyse des produits formés ([10]).

b) Étude des phénomènes de relaxation : on appelle ainsi l'ensemble des phénomènes qui suivent une variation brutale des paramètres extérieurs du système jusqu'à son retour à un équilibre. Dans un tube de choc, il s'agit de la transformation par collision de l'énergie de translation en énergie interne de vibration et de rotation. D. F. Hornig et ses collaborateurs ([11]) ont montré que cette relaxation est responsable de l'élargissement du front d'onde de choc et en ont déduit une méthode d'étude du processus de relaxation par analyse optique de la structure du front d'onde.

c) Étude de l'excitation électronique dans les gaz. La compression adiabatique et l'augmentation de température qui en découle entraînent une émission lumineuse intense; l'analyse spectrographique permet d'y caractériser des émissions atomiques et moléculaires, ces dernières ayant pour origine des transitions électroniques.

Les observations spectroscopiques peuvent être faites :

1° Perpendiculairement à l'axe du tube; on analyse alors une faible quantité de lumière, mais il est possible de suivre les variations du spectre dans le temps et particulièrement de dissocier l'action des ondes incidentes de celle des ondes réfléchies.

2° Axialement et à l'extrémité du tube; dans ces conditions la quantité de lumière analysée est plus grande, mais correspond à l'ensemble des effets provoqués par les deux ondes incidente et réfléchie dans le voisinage de l'extrémité du tube.

L'appareil construit au laboratoire a été conçu uniquement pour l'observation des émissions moléculaires et nous n'avons effectué que des observations axiales; celles-ci ont été complétées par l'étude de la luminosité des phénomènes, grâce à une caméra à tambour tournant.

II. — Réalisation expérimentale d'un tube de choc destiné à l'étude d'émissions spectroscopiques.

A. *Généralités.*

La réalisation d'un tube de choc efficace implique une bonne connaissance des résultats de l'étude théorique. Ceux-ci conduisent à la construction de ce qui est appelé le « tube de choc conventionnel »; des modifications y ont été apportées par certains auteurs ([6]): réchauffement de la chambre H.P., diamètres variables des tubes H.P. et B.P., variations sur la surface de réflexion des ondes de choc, réalisation d'un tube de choc dit « chimique » pour les études de cinétique.

Nous avons adopté le système classique dit « conventionnel » : il s'agit essentiellement du modèle dont le principe a été esquissé dans le chapitre précédent; deux types différents ont été successivement utilisés : Dans une première phase un tube de choc métallique — rapidement abandonné —; nous en donnons cependant une description succincte, certains travaux décrits dans le présent travail ayant été effectués avec cet appareil. Ce dernier a été remplacé par un dispositif complètement réalisé en verre pyrex.

B. *Tube de choc métallique.*

Il a été construit en acier inoxydable avec les caractéristiques suivantes :

Cylindres de 500 mm de diamètre intérieur dont l'étanchéité au vide est assurée par des joints toriques.

Chambres : H.P. de 60 cm et B.P. de 150 cm séparées par un diaphragme en aluminium.

Une plaque de quartz est fixée à l'extrémité du tube permettant ainsi les observations spectroscopiques; elle sert de surface plane pour la réflexion des ondes de choc... L'admission des gaz dans l'appareil se fait par l'intermédiaire d'une vanne métallique.

Comme dans tous les autres systèmes utilisés ensuite la rupture du diaphragme est obtenue en augmentant la pression d'hydrogène dans la chambre H.P. jusqu'à la limite de résistance de la membrane : 8 bars dans le tube métallique.

Les résultats ont été décevants car l'excitation des matériaux constituant le tube gênait les observations spectroscopiques; l'introduction d'un tube concentrique de cuivre pur dans la chambre B.P. n'a pas donné une pureté spectrale très supérieure. Nous avons alors substitué le verre pyrex au métal pour la poursuite de notre étude.

C. *Tube de choc en verre.*

Le tube en verre est représenté par la figure 7

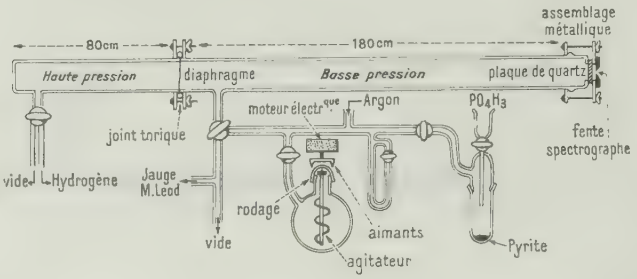


Fig. 7. — Tube à onde de choc : Ensemble de l'appareil et dispositif de préparation et de stockage des gaz.

ci-dessus. Il possède les caractéristiques suivantes :

a) Épaisseur 5 mm. Elle s'est révélée suffisante pour résister à des ondes de choc produites avec des pressions de gaz porteur H.P. de l'ordre de 4 bars.

b) Diamètre intérieur 45 mm. C'est-à-dire supérieur à celui des tubes spectroscopiques généralement utilisés $\sim$ 20 mm.

c) Longueur : Tube H.P. 80 cm. Tube B.P. 200 cm. Il s'agit là de dimensions relatives classiques où le rapport de ces deux longueurs oscille entre deux et trois.

d) Diaphragme : en acétate de cellulose commercial d'épaisseur variable entre 3_- et $12_- \times 10^{-2}$ mm suivant la pression de rupture désirée entre 1 et 4 bars.

e) Les chambres H.P. et B.P. sont jointes par l'intermédiaire de rodages plans, l'étanchéité étant assurée par un joint torique et un système de serrage métallique — (cf. figure 8).

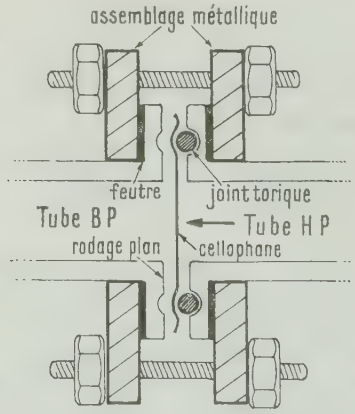


Fig. 8. — Tube à onde de choc : Diaphragme.

f) Plaque de quartz : L'obligation d'analyser des émissions en dessous de 3 600 Å nécessite l'utilisation de quartz, lequel assure la transmission

jusqu'à près de 2 200 Å. La plaque a un diamètre de 40 mm et une épaisseur de 6 mm. Elle est collée sur l'extrémité plane et rodée du tube B.P. L'adhésion quartz-verre est obtenue avec de la piscéine et renforcée par une couche extérieure de cire à cacheter; cette dernière n'est pas utilisée seule, car elle entraîne la présence d'un nombre important d'impuretés dans le spectre émis. Le maintien de la plaque est assuré par un second dispositif d'assemblage métallique (cf. fig. 9).

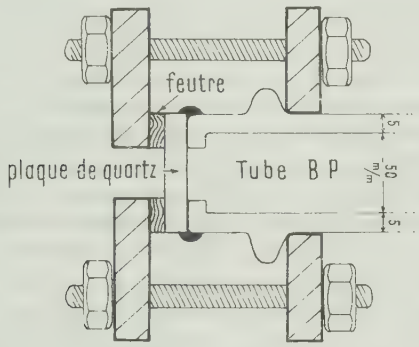


Fig. 9. — Tube à onde de choc : Plaque de quartz en bout de tube.

g) Dispositif de vide et contrôle des pressions. Mélangeur de gaz.

Un bon vide est la condition essentielle pour obtenir des spectres dans lesquels les impuretés ne jouent pas un rôle fondamental. Un vide équivalent à 10^{-3} millibar est obtenu grâce à une pompe primaire à palettes et une pompe à diffusion de vapeur de mercure. Ce groupe est relié par l'intermédiaire d'un robinet à voies multiples, d'une part, à un générateur chimique de gaz préparés par réactions liquide sur solide, et de l'autre, à un mélangeur à agitation magnétique (fig. 7). Ce dispositif pour la manipulation des gaz est relié à la chambre B.P. par un robinet à pression R_1; le robinet à double voie R_2 assure le même rôle pour la chambre H.P. dans une position, et dans l'autre, est directement relié à la bouteille contenant le gaz porteur (hydrogène ou hélium).

Certaines canalisations gazeuses sont assurées par du caoutchouc à vide, permettant une souplesse accrue de l'ensemble; chaque fois que le maniement d'un gaz corrosif a nécessité leur élimination, celle-ci a pu être réalisé ainsi qu'on peut le voir sur la figure 7.

III. — Dispositifs permettant l'étude spectroscopique des réactions chimiluminescentes amorcées par l'étincelle électrique.

Dans certains cas de notre étude expérimentale, il nous est apparu intéressant de comparer les résultats obtenus par passage d'une onde de choc dans un gaz endothermique ou un mélange capable de réagir spontanément, avec les spectres émis par ces mêmes produits soumis à l'action d'une étincelle électrique. Deux dispositifs ont été utilisés.

A. *Méthode du robinet tournant.*

Elle a été décrite par H. Guenebaut ([12]) qui en a donné une description aussi complète que possible.

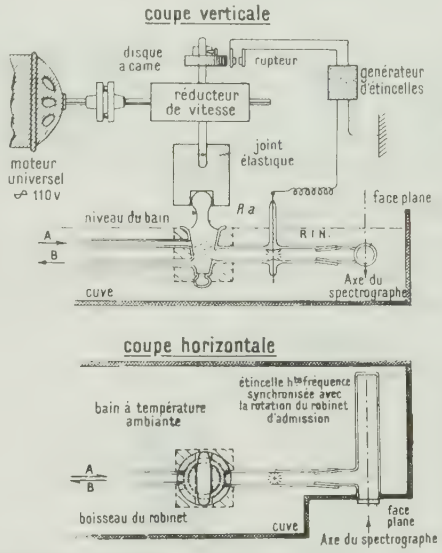


Fig. 10. — Robinet tournant.

Seule la chambre à réaction est modifiée de façon à éviter l'enregistrement des bandes d'autoabsorption du gaz décomposé (cf. fig. 10). Ce dispositif permet l'enregistrement du spectre résultant de la superposition de plusieurs centaines d'explosions.

B. *Modification du tube de choc pour l'étude des explosions.*

La chambre B.P. est conservée et comme dans son utilisation dans le tube de choc, elle est reliée par l'intermédiaire de R_1 au groupe de pompage et aux dispositifs de préparation et de mélange de gaz. A la chambre H.P. est substitué, pour clore le tube, un ballon de 500 cm³ en pyrex dont le col est terminé par un rodage plan analogue à celui du tube H.P. Deux électrodes en fil de tungstène de 1 mm de diamètre, séparées l'une de l'autre à leur extrémité par une distance de 2 mm, traversent le fond du ballon. L'une d'elle est reliée à un générateur haute fréquence, l'autre à la terre.

Cette chambre sphérique est utilisée pour éliminer l'effet de la réflexion des ondes sur une extrémité du tube et se limiter ainsi à l'observation d'une seule réflexion sur la fenêtre de quartz.

Ce dispositif n'évite pas l'enregistrement du spectre

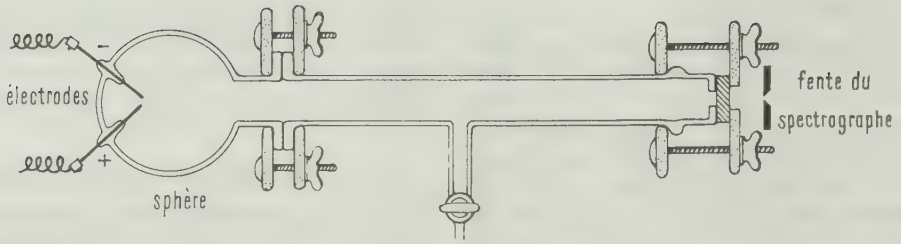


Fig. 11. Modification du tube de choc pour l'étude de réactions amorcées par l'étincelle électrique.

d'absorption des substances non décomposées, mais possédant la même géométrie que le tube de choc, il permet de mieux souligner les différences entre les spectres des réactions chimiluminescentes et ceux obtenus par ignition par onde de choc.

Étincelle électrique.

Dans les deux modes opératoires les étincelles sont obtenues avec un générateur haute-fréquence du type Tesla [13] — (cf. fig. 12). La charge et la décharge

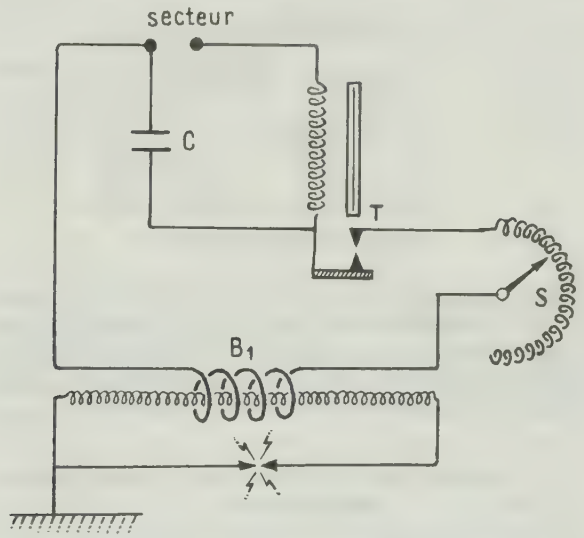


Fig. 12. — Générateur d'étincelles haute fréquence.

du condensateur dépendent d'un trembleur; par induction on obtient aux bornes de l'appareil un haut potentiel et une haute fréquence. En pratique un détecteur de fuite commercial « Homoflux », relié au secteur par l'intermédiaire d'un interrupteur, est utilisé.

IV. — Étude dans le temps des phénomènes lumineux obtenus dans le tube de choc ou amorcés par une étincelle électrique.

Quoique nous n'ayons pas eu à notre disposition un appareillage permettant de suivre l'évolution des spectres dans le temps, il a semblé fructueux d'enregistrer dans certains cas la trace des phénomènes lumineux au cours des expériences, et de mesurer leur vitesse. A cet effet, une caméra à tambour tournant est utilisée d'après une méthode de E. Mallard et H. Le Chatelier [14] de même principe que celle décrite par J. Combourieu [15]. Il s'agit d'un appareil commercial Oscillogallus type 178 dont les caractéristiques sont données ci-dessous :

Tambour cylindrique de 628 mm de circonférence et 60 mm de largeur utile — l'axe du tambour étant parallèle à l'axe du tube étudié. Un moteur électrique couplé avec un autotransformateur permet une variation continue de la vitesse de ce moteur. Le tambour est alors entraîné par un système de deux poulies — motrice et réceptrice — à trois gorges chacune, reliées par l'intermédiaire d'une courroie, permettanttrois développements différents.

Ainsi on peut obtenir une gamme continue de vitesses de déroulement du tambour comprises entre 10 et 80 m/s.

Cette vitesse est évaluée avec une précision moyenne par un compteur mécanique indiquant directement le nombre de tours/minute.

Au point de vue optique un objectif d'ouverture 2,8 et de 7,5 mm de focale est utilisé, les enregistrements sont effectués sur film Royal X Pan Kodak.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux phénomènes lumineux vers l'extrémité des tubes, avant et après la réflexion des ondes; eux seuls peuvent être reliés aux résultats spectroscopiques.

Pour permettre une plus grande clarté des clichés obtenus, un secteur cylindrique est délimité grâce à un diaphragme longitudinal de 5 mm d'ouverture, placé sur la partie du tube exposée à l'objectif de la caméra.

La très courte durée des phénomènes lumineux accompagnant la production d'une onde de choc a limité au minimum leur difficulté d'enregistrement : ils n'excèdent que très rarement le 1/125 s nécessaire au tambour pour une révolution complète à son régime le plus rapide.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

I. — Dispositifs d'excitation et d'activation d'un gaz.

Nous définirons un gaz activé comme un gaz mélangé à ses produits de dissociation et d'excitation *immédiatement après* son passage dans un champ excitateur quelconque. Pratiquement ces espèces activées sont obtenues après passage d'un gaz en régime dynamique rapide à travers une décharge aussitôt après la sortie du champ excitateur.

Trois systèmes d'excitation d'un gaz sont utilisés dans ce travail :

Décharge électrique alternative.
Générateur d'ondes décimétriques.
Chalumeau à plasma à arc.

A. *Décharges électriques alternatives.*

1° *Flammes atomiques.*

Une flamme atomique est une réaction à basse pression, généralement chimiluminescente, réalisée en régime dynamique rapide par action d'un gaz activé sur un composé chimique gazeux.

L'appareil nécessaire à une telle réalisation est désormais classique. Il a été décrit par A. G. Gaydon ([16]) et H. Guenebaut ([12]) (fig. 13 et 14).

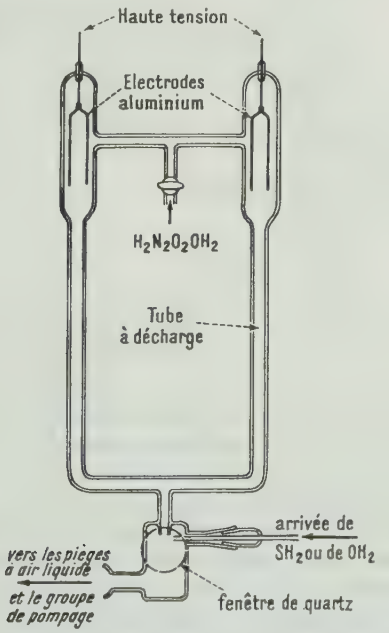


Fig. 13. — Appareil à flamme atomique.

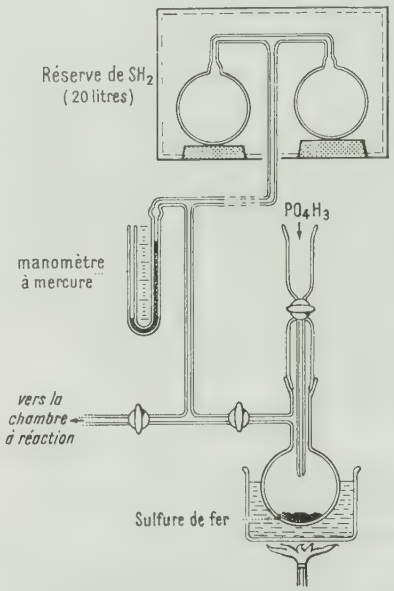


Fig. 14. — Flamme atomique. Dispositif pour la préparation et le stockage des gaz.

La chambre à réaction est de forme cylindrique de 200 cm³ de volume. Ce type a été choisi après plusieurs essais, notamment sur des chambres sphériques, car il semble permettre un meilleur rendement dans la formation des espèces actives.

Le gaz à dissocier est introduit par l'intermédiaire d'un tube capillaire à la base de deux électrodes d'aluminium, creuses, et de forme cylindrique.

Un piège isole l'appareillage de la pompe à gros débit (900 l/mn en aspiration libre). Les différents débits gazeux sont contrôlés avec des débimètres capillaires au mercure, et ceci d'une façon générale pendant toutes nos expériences. Les pressions de l'ordre de quelques millibars sont mesurées par une gauge de McLeod.

La décharge électrique d'activation est entretenue

sous une tension de 6 000 volts dissipant une énergie de 2,2 *k*VA. Pour certaines manipulations une haute tension réglable est utilisée grâce à un autotransformateur variable en série avec le primaire du transformateur.

2° *Réactions de deux espèces activées l'une sur l'autre.*

Dans certains cas, il semble intéressant de réaliser des réactions entre espèces actives. De telles études sont jusqu'ici en nombre très restreint du fait de la mauvaise connaissance de la composition des gaz activés, et des nombreux états électroniques réellement impliqués lors de la recombinaison des espèces atomiques.

Deux gaz (l'azote et l'hydrogène par exemple) sont activés séparément dans deux tubes à décharge analogues à ceux utilisés pour la réalisation des flammes atomiques; deux transformateurs différents sont utilisés dans les conditions suivantes : 2,2 *k*VA sous 6 000 volts pour l'azote, et 2 *k*VA sous 10 000 volts pour l'hydrogène. A leur sortie des tubes à décharge, les gaz sont introduits dans une chambre sphérique de 500 cm³ par l'intermédiaire de deux tubulures radiales à 45° l'une de l'autre. Le mélange s'effectue en régime dynamique au centre de cette chambre.

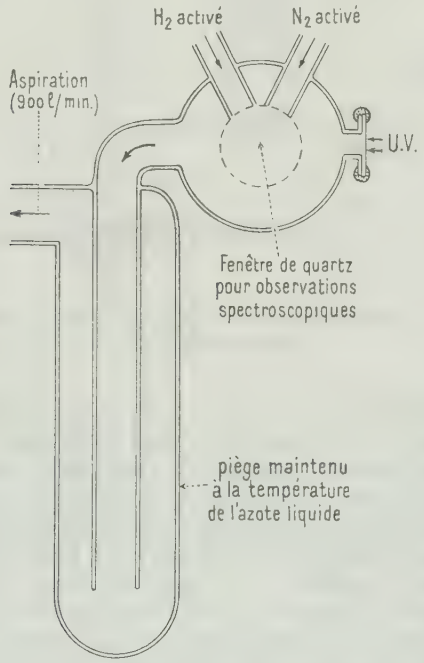


Fig. 15. — Dispositif pour l'étude des réactions entre deux espèces activées.

Des précautions nombreuses sont prises pour éliminer les rayonnements parasites des tubes à décharge particulièrement pour le tube d'azote, dont l'émission moléculaire est très riche. Une fenêtre de quartz permet les observations spectroscopiques latérales, une seconde fenêtre de quartz placée normalement à la précédente est utilisée pour irradier le centre de la chambre avec un intense faisceau de lumière ultraviolette provenant d'une lampe à vapeur de mercure.

3° *Dispositifs pour l'observation de luminescences à la température de l'azote liquide.*

Les activations sont réalisées à l'aide des appareils décrits ci-dessus. La chambre à réaction précédant le dispositif de congélation est modifiée : les arrivées de carburant et comburant activés sont concentriques. Cette chambre aboutit à une enceinte cylindrique verticale de dimensions plus importantes, dans laquelle plonge un doigt d'azote liquide, dont la partie extérieure constitue la paroi froide; deux fenêtres de quartz sont ménagées, l'une dans le prolongement de la chambre à réaction, et l'autre à mi-hauteur destinée à permettre l'observation spectroscopique des postluminescences obtenues.

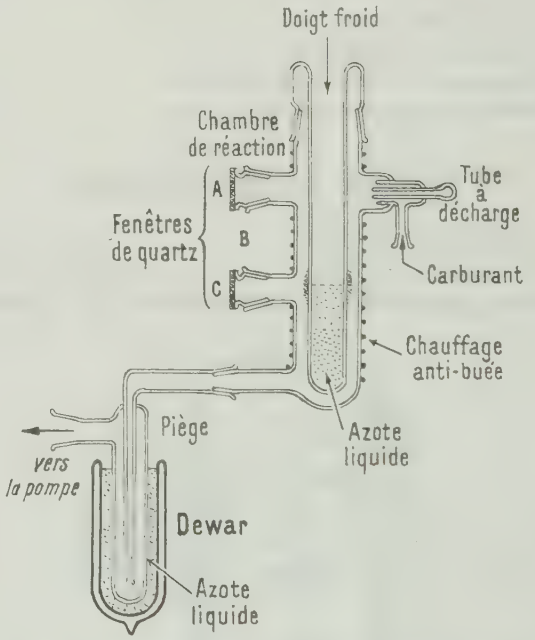


Fig. 16. — Dispositif pour l'étude des postluminescences à la température de l'azote liquide.

La partie extérieure de cette enceinte est entourée par une résistance chauffante destinée à empêcher le givrage sur sa surface, favorisant ainsi l'observation du phénomène.

Comme dans les appareillages décrits ci-dessus, les produits non condensés au niveau du doigt froid, sont évacués par la partie inférieure vers le groupe de pompage protégé par un piège plongé dans l'azote liquide.

B. *Activation des gaz par ondes décimétriques.*

L'utilisation de décharges sans électrode pour obtenir des espèces actives présente sur les décharges du type classique de nombreux avantages : l'un commun à toutes les décharges sans électrode consiste en la non-contamination par des électrodes métalliques de la zone de décharge et les deux autres semblent propres aux décharges par hyperfréquences.

a) Dans le cas de beaucoup de gaz, la décharge, une fois obtenue, peut être entretenue en augmentant d'une façon notable la pression du gaz, jusqu'à la pression atmosphérique ([17]).

b) Le rendement en atomes ou en radicaux libres est supérieur à celui des autres appareils d'excitation classiques. Ceci résulte de nombreux travaux expérimentaux sur la décomposition de l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et de gaz composés divers. Seules les décharges condensées donnent des dissociations plus énergiques, mais la maniabilité des générateurs d'ondes décimétriques compense les avantages des décharges condensées.

Expérimentalement, un tel montage est réalisé en reliant, à l'aide d'un câble coaxial un magnétron à une cavité résonnante cylindrique construite au laboratoire d'après un modèle de L. Peyron ([18]) (cf. fig. 17). Elle est traversée suivant son axe par un tube de quartz ou de vycor de 10 mm de diamètre dans lequel passe le gaz à ioniser.

Cette cavité consiste en deux conducteurs cylindriques creux, en laiton, rigoureusement concentriques — le tube de quartz passant à l'intérieur de celui de plus faible rayon — L'entrée des ondes se fait par un tube coaxial muni d'un adaptateur pour le câble.

Les rapports des rayons des conducteurs de la cavité et du dispositif d'entrée des ondes sont choisis de manière à conserver la même impédance que celle du câble coaxial les reliant au générateur.

La longueur de la cavité est égale à 124 mm, c'est-à-dire la longueur de l'onde émise par le magnétron. Le couplage de la cavité avec le dispositif d'entrée des ondes est situé au quart de longueur d'onde à partir du fond de la cavité, c.-à-d. à 31 mm.

Le conducteur intérieur est coupé au quart de la longueur d'onde de l'autre extrémité de cette cavité, de manière à dégager l'espace dans lequel la décharge va se produire. De chaque côté de cette cavité, des prolongements quart d'onde limitent les pertes d'énergie vers l'extérieur. Le prolongement situé du côté de la décharge est vissé sur le fond de la cavité, de façon à permettre son accord suivant les différentes conditions expérimentales. Une vis de serrage assure le bon contact de cette extrémité de la cavité. Ceci est indispensable pour éviter des échauffements trop grands et des pertes d'énergie sur cette partie de l'appareil.

Un courant d'air ou d'azote est nécessaire pour refroidir le tube à décharge.

Le magnétron est celui d'un appareil de thérapie microondes « Radarmed » construit par la firme « Deutche Electronik ». Il fonctionne sur la fréquence des 2 425 $\pm$ 25 MH_z dans la région autorisée par les conventions internationales. L'énergie haute fréquence est fournie par un magnétron du type « tout métal » et transmise par un coaxial. La puissance débitée est réglable de façon continue entre 0 et le maximum 220 watts.

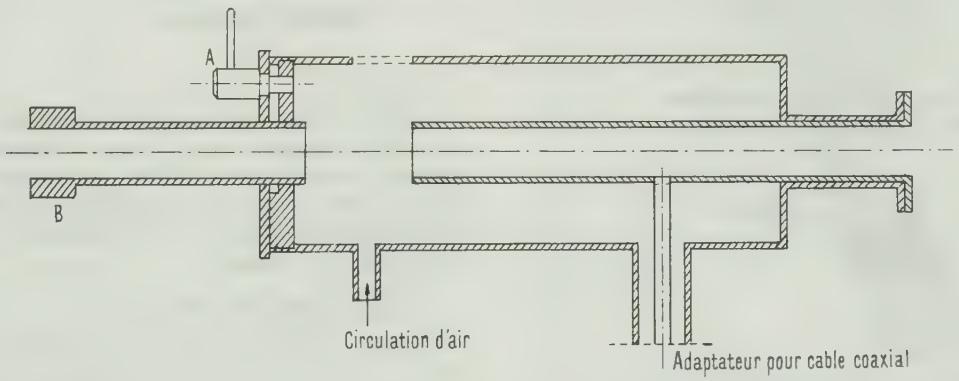


Fig. 17. — Coupe de la cavité résonnante pour ondes décimétriques.

La cavité est traversée par un tube de quartz dans lequel une décharge est produite. Le meilleur rendement pour la réalisation de la flamme atomique semble obtenue pour une pression de l'ordre de 5 à 6,5 millibars du gaz comburant. La réaction lumineuse se produit dans une chambre également en quartz, le combustible arrivant par une entrée perpendiculaire au flux gazeux (cf. figure 18).

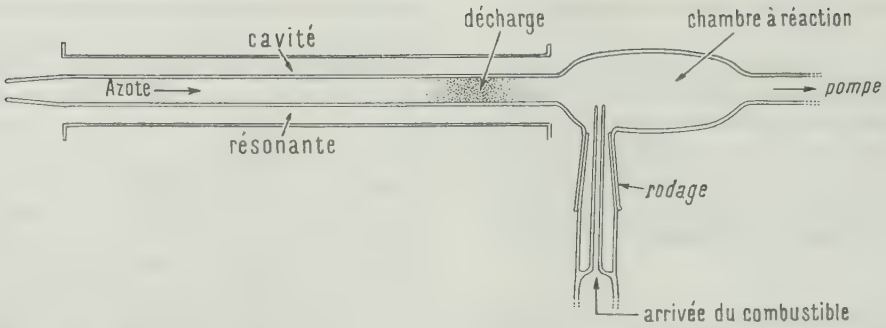


Fig. 18. — Appareil de flamme atomique à partir de gaz activés par ondes décimétriques.

C. *Générateur de plasma.*

Deux générateurs de plasma ont été essayés :

Un chalumeau haute fréquence.
Un générateur à arc.

Seul ce dernier nous a donné des résultats exploitables avec l'azote : nous le décrivons ici.

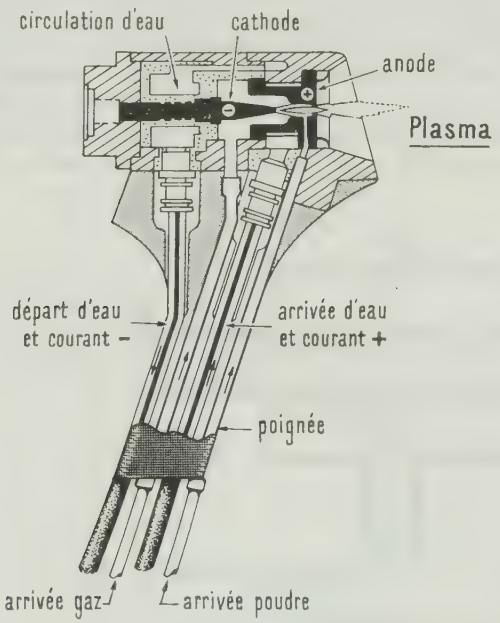


Fig. 19. — Générateur de plasma A.V.C.O.

Il s'agit d'un générateur commercial du type classique mis au point par l'AVCO Corp. Le plasma d'azote est obtenu par passage d'un courant de ce gaz entre deux électrodes formant un arc débitant 320 A sous 80 V, soit une puissance d'environ 25 *k*VA.

Le courant continu, d'intensité élevée, est réalisé grâce au dispositif ci-dessous : deux redresseurs à plaques au sélénium sont montés en parallèle ou en série pour permettre l'utilisation de cet appareil sous des tensions de 40 V ou 80 V selon que l'on désire ioniser un gaz monoatomique ou un gaz diatomique.

Un dispositif d'oscillation haute fréquence sert à l'amorçage du plasma. Celui-ci est automatiquement courcircuité après l'amorçage.

Un tableau de commande et de sécurité groupé permet de régler les intensités de l'électricité, des débits gazeux et de l'eau de refroidissement grâce à des électrovalves. Celles-ci sont interconnectées, en sorte qu'une coupure accidentelle des débits de gaz ou de l'eau de refroidissement bloque la marche des dispositifs électriques de l'appareil.

II. — Produits chimiques.

Gaz activés.

Nous avons utilisé des gaz commerciaux très purs : ils sont introduits dans l'appareil sans purification spéciale; dans certains cas cependant, le débit gazeux passe à travers un piège à P_2O_5, puis un piège à azote liquide avant d'être détendu à une pression de quelques millibars.

Produits chimiques étudiés.

Certains d'entre eux ont une origine commerciale : dans ce cas le composé le plus pur disponible sur le marché est choisi. Nous préciserons chaque fois leur origine.

Par contre, nous avons préparé au laboratoire les acides azothydriques HN_3 et DN_3, le bioxyde de chlore, le diazométhane CH_2N_2, l'azoture de méthyle CH_3N_3, ainsi que pour certains usages H_2S et D_2S très purs.

D'une façon très générale, ces préparations sont effectuées dans le but de préparer des produits gazeux très purs — sous vide — les réactions leur donnant naissance consistent toutes en l'action d'une phase liquide sur une phase solide, le gaz obtenu devant être desséché sur un absorbant solide;

aussi, nous avons utilisé un seul type de générateur symbolisé par le dessin ci-dessous (fig. 20).

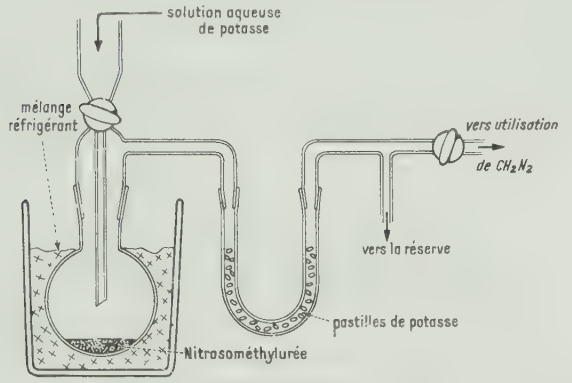


Fig. 20. — Préparation du diazométhane.

Les gaz préparés étant explosifs (HN_3, ClO_2, CH_2N_2, CH_3N_3) et nécessitant parfois une préparation en quantité importante, sont stockés avant utilisation dans des ballons sphériques en « Pyrex » placés à l'extérieur du laboratoire.

Nous détaillons ci-dessous le mode de préparation des différents composés gazeux.

Acide azothydrique.

Nous avons repris une préparation proposée par H. Guenebaut [12] : décomposition de N_3Na par les acides phosphoriques normal et lourd.

$$H_3PO_4 + N_3Na \rightarrow PO_4H_2Na + HN_3$$
$$D_3PO_4 + N_3Na \rightarrow PO_4D_2Na + DN_3.$$

Le choix de cet acide s'impose en considération de la tension de vapeur quasiment nulle de H_3PO_4.

Cette réaction s'effectue très simplement à la température ordinaire, tant que l'acide phosphorique contient quelques traces d'eau. Par contre, l'utilisation d'acides phosphoriques très purs préparés au laboratoire entraîne une réaction ne présentant une vitesse appréciable qu'à partir de 60 °C : il faudra adjoindre un bain-marie au ballon de préparation.

Bioxyde de chlore ClO_2.

La méthode de préparation très simple est dérivée de celles proposées par Cohn [19] ou Bodenstein et collaborateurs [20] en tenant compte du fait qu'une préparation sous vide est désirée.

On opère par action de H_2SO_4 sur ClO_3K suivant les réactions

$$\begin{cases} KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HClO_3 + HKSO_4 \\ 3HClO_3 \rightarrow 2ClO_2 + H_2O + \frac{1}{2} O_2. \end{cases}$$

Pratiquement, on fait agir un oléum préparé par action de P_2O_5 sur H_2SO_4 concentré sur du chlorate de potassium chimiquement pur. La réaction est effectuée entre — 15° et — 10 °C. Le gaz obtenu est desséché ultérieurement par passage sur une colonne de P_2O_5.

Diazométhane CH_2N_2.

La plupart des méthodes connues conduisent à préparer ce corps en solution dans un solvant d'où il est ensuite extrait pour être utilisé en phase gazeuse. La nécessité de l'obtenir dans des conditions favorables aux études de combustion, c'est-à-dire à l'état gazeux, avec un degré de pureté élevé, et par une méthode simple et rapide, a conduit dans notre laboratoire O. Dessaux et M. Durand [21] à proposer le procédé suivant :

Action sous vide d'une solution aqueuse concentrée de potasse sur la nitrosométhylurée d'après la réaction :

$$O=C\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ N \\ \diagdown \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \\ \\ \\ N=O \\ \\ \\ \end{matrix} + KOH \rightarrow CH_2N_2 + CNOK + 2H_2O.$$

La quantité de nitrosométhylurée nécessaire à la préparation est introduite dans le ballon à réaction sur lequel le vide est fait.

Ce ballon est maintenu à — 15° grâce à un mélange alcool + azote liquide; dans ces conditions, l'addition de la solution de potasse n'entraîne aucune réaction; on pratique alors un réchauffement progressif en ajoutant de l'alcool au mélange réfrigérent : à partir de — 10°, le dégagement de CH_2N_2 démarre lentement; il n'est pas prudent de dépasser cette température car la réaction chimique est exothermique et dès que la température du milieu atteint — 5 °C la réaction s'emballe.

Le gaz produit est desséché sur des pastilles de potasse avant d'être stocké dans des ballons en pyrex sous une pression maximum de 35 millibars, le diazométhane possédant un caractère fortement explosif.

Azoture de méthyle.

Ce gaz n'est préparé qu'en très faible quantité pour être utilisé sous une pression de quelques millibars dans un tube de choc, par action du sulfate de méthyle sur l'azoture de sodium

$$2N_3Na + SO_4(CH_3)_2 \rightarrow SO_4Na_2 + 2\,CH_3N_3.$$

La réaction est lente dans les conditions normales, le gaz obtenu est desséché sur ClO_4K.

H_2S *et* D_2S *très purs.*

Nous avons adapté la méthode préconisée pour les préparations de HN_3 et DN_3 (cf. supra) : dans ce cas, on peut utiliser indifféremment l'action d'un

acide phosphorique très concentré sur un des sulfures métalliques : Sb_2S_3, Al_2S_3 ou FeS. La réaction effectuée sous vide est caractérisée par une vitesse nulle à 25 °C; lorsque le ballon à réaction est placé dans un bain-marie à 40 °C un dégagement appréciable de H_2S se produit dont la vitesse est aisément contrôlée par variation de température.

III. — Spectrographes.

Nous avons utilisé les spectrographes suivants :

Hilger « petit quartz » E 584 ouvert à f/4 : dispersion 50 Å/mm vers 3 000 Å.

Hilger E. 486 ouvert à f/6 à prisme de quartz.

Huet BII ouvert à f/7 à prisme de verre dispersion 13 Å/mm à 4 100 Å, 25 Å/mm à 4 700 Å.

Hilger « Medium Quartz » E 498 ouvert à *f*/15 : dispersion 10 Å/mm vers 2 600 Å et 20 Å vers 3 300 Å.

Hilger « automatic » E 478 à prismes de quartz et de verre interchangeables donnant les dispersions suivantes :

Prisme de quartz	3 Å/mm vers 2 500 Å
	10 Å/mm vers 3 700 Å
Prisme de verre	5 Å/mm vers 4 000 Å
	20 Å/mm vers 6 500 Å.

La plupart des spectres observés dans le cadre du présent travail sont enregistrés sur plaques Kodak O_a0 et O_aF pour les flammes, Hilford H.P. 3, Kodak O.0 et O.J. pour les ondes de choc.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

PYROLYSE DE COMPOSÉS STABLES ET COMBUSTION DE CERTAINS D'ENTRE EUX DANS L'OXYGÈNE APRÈS LE PASSAGE D'UNE ONDE DE CHOC

Les différents gaz expérimentaux dont nous nous sommes occupés peuvent être classés en deux catégories.

— Composés hydrogénés de l'azote NH_3, N_2H_4 et mélange $N_2 + H_2$ (quoique N_2H_4 soit un produit instable, les conditions d'utilisation — fortement dilué dans l'argon — et les résultats obtenus dans le présent travail, nous ont conduit à le ranger dans cette catégorie.

— Composés du soufre : H_2S, SCl_2, SF_6, CS_2 et les mélanges $H_2S + O_2$ et $CS_2 + O_2$.

I. — Composés hydrogénés de l'azote.

A. *Observations expérimentales.*

Les expériences relatives à ces composés sont réalisées dans le tube métallique avec des rapports HP/BP voisins de 350 ([22]). Les chocs produits dans des gaz purs ne sont pas lumineux, vraisemblablement par suite de l'importance des phénomènes de dissociation qui limitent considérablement l'élévation de température (cf. chap. I), aussi avons-nous été amenés à utiliser des mélanges dilués dans 95 % d'argon.

En dehors des raies d'impuretés très nombreuses (Fe, Cu) et des bandes du système $B^2\Sigma_u^+ — X^2\Sigma_g^+$ de CN, impureté permanente de tous les spectres d'ondes de choc engendrée par l'utilisation de graisses à vide (et d'un diaphragme en acétate de cellulose dans certains cas), les seules émissions discrètes observées sont les bandes 0, 0 et 1,1 de la séquence principale $v' — v'' = 0$ du système $^3\Pi — ^3\Sigma^-$ de NH, nettement dans le cas de $N_2 + H_2$ et N_2H_4 et d'une manière douteuse dans le cas NH_3.

En outre, sur toutes nos plaques, un faible fond continu au voisinage de 4 200 Å — c'est-à-dire dans la région d'émission des bandes de NH_2 — est observé.

B. *Considérations sur les travaux postérieurs et interprétations des résultats observés.*

Récemment, H. E. Avery, J. N. Bradley et R. Tuffnell ([23]) ont repris notre travail en étudiant la formation du radical NH en fonction du temps. Leurs résultats concordent avec les nôtres à la différence qu'ils observent une émission de NH aussi intense dans le cas de NH_3 que dans les deux autres. Ces auteurs ont mesuré la température vibrationnelle par évaluation des intensités relatives des bandes 0, 0 et 1,1 de NH ($^3\Pi — 3\Sigma^-$) sur des enregistrements microdensitométriques de plaques prises par superposition de plusieurs ondes de choc de même nature. Les conclusions suggérées sont :

1° La « température » de vibration est inférieure à la « température » de rotation dans l'onde réfléchie.

2° Le « déséquilibre » thermique joint à quelques considérations d'ordre cinétique implique le rejet d'un mécanisme d'excitation thermique du type

$$NH(^3\Sigma^-) + M \rightarrow NH(^3\Pi) + M — 85\ Kcal \quad (IV,1)$$

et sa substitution par une résonance énergétique avec une molécule d'azote.

$$NH(^3\Sigma^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow NH(^3\Pi) + N_2(^1\Sigma_g^+) \quad (IV,2)$$

Ces hypothèses appellent les remarques suivantes :

a) La détermination de température vibrationnelle est toujours aléatoire, particulièrement lorsque la température s'élève, chaque bande ayant tendance à s'élargir. Cet effet est particulièrement sensible avec les bandes de la séquence $v' — v'' = 0$ de NH ([24]) : Si les branches Q donnent lieu à des têtes bien marquées, les branches P qui ne possèdent pas de têtes définies recouvrent la totalité du domaine dans lequel la mesure est faite et entraînent une erreur d'autant plus importante dans la détermination de la température que celle-ci est plus élevée.

b) L'excitation de l'état triplet $A^3\Sigma_u^+$ de N_2, nécessitant une énergie de 6,23 e.V, est possible et doit s'accompagner de celle de l'état $B^3\Pi_g$ de cette même molécule dont l'énergie d'excitation de 7.39 eV est voisine de la précédente ([25]). On pourrait alors s'attendre à l'émission du premier système positif $B^3\Pi_g$ — $A^3\Sigma_u$ de N_2. La présence de ce dernier n'est observée que pour les fortes ondes de choc — au-dessus de 7 000 Å ([26]) région inexplorée dans le travail de J. N. Bradley et coll. comme dans le nôtre. Toutefois la réaction (IV,2) viole la règle classique de conservation du spin. Nous verrons ultérieurement (chap. vii) qu'une telle réaction est globalement possible; cependant, le changement de spin aurait pour conséquence une relaxation assez longue alors que les auteurs signalent l'apparition de NH très rapidement après le passage de l'onde de choc.

c) Dans le cas du mélange $N_2 + H_2$ un second maxima d'intensité, relatif à NH, apparaît quelques 80 μs après le premier. Cette particularité est attribuée à une excitation thermique.

Il nous semble au contraire qu'en considération de ce laps de temps assez long, on puisse considérer un effet de transfert d'énergie du type (IV,2). Cette interprétation parait d'autant plus possible que la production de molécules d'azote dans des états triplets parait plus probable dans un mélange contenant la molécule N_2 — où le phénomène est mis en évidence — que dans le cas de NH_3 ou N_2H_4, où il ne l'est pas.

En conclusion, nous pensons que l'excitation de NH à l'état $^3\Pi$ se produit pour une plus grande part par collision thermique avec n'importe quel atome ou molécule appartenant au milieu réactionnel: il n'en reste pas moins vrai qu'il faut envisager une contribution secondaire de transfert d'énergie électronique quant à l'excitation de NH.

Il reste à formuler les réactions permettant d'obtenir $NH(^3\Sigma^-)$.

a) $N_2 + H_2$. La réaction de collision des deux molécules à l'état fondamental

$$N_2(^1\Sigma_g^+) + H_2(^1\Sigma) \rightarrow 2\,NH(^3\Sigma^-) - 158\ \text{kcal}$$

nous paraît devoir être éliminée en considération de la règle de conservation de spin.

La dissociation de H_2 en atomes — 4,48 eV — et la possibilité d'obtenir aisément des molécules $A^3\Sigma_u^+$ de N_2 de durée de vie relativement longue ([27]) semblent les plus probables, suivies de la collision triple:

$$N_2(^3\Sigma_u^+) + H + H \rightarrow 2\,NH(^3\Pi) \qquad (IV,3)$$

satisfaisante au point de vue théorique.

b) N_2H_4. Un nombre appréciable de travaux ont été publiés sur la décomposition de N_2H_4 dans les ondes de choc, étudiée soit en spectroscopie d'absorption ([28]) où le radical NH n'a pu être observé, soit par spectrographie de masse ([29]) permettant d'analyser l'évolution des produits de décomposition: NH_3, N_2, H_2, et NH_2 alors que la présence de NH n'a pu ainsi être mise en évidence de façon notoire. Il faut souligner cette quasi-impossibilité de déceler NH par des procédés analytiques (absorption-spectrographie de masse) par rapport à la facilité avec laquelle ces bandes de NH sont émises dans des conditions analogues. On peut en conclure à la présence de ce radical sous des concentrations très faibles, son processus de formation étant une étape cinétique limitante par rapport à sa disparition.

Les considérations précédentes suggèrent le mécanisme suivant:

$$N_2H_4 + M \rightarrow N_2H_4^* + M \text{ (activation thermique)} \qquad (IV,4)$$

$$N_2H_4^* \rightarrow 2\,NH_2 \qquad (IV,5)$$

$$NH_2 + NH_2 \rightarrow NH_3 + NH \qquad (IV,6)$$

suivie de:

$$NH + NH \rightarrow N_2 + H_2 \qquad (IV,7)$$

Cette dernière réaction enfreint la règle de conservation de spin, aussi semble-t-il raisonnable d'admettre le passage par un intermédiaire

$$NH + NH \rightarrow N_2H_2 \rightarrow N_2 + H_2$$

plutôt que le passage de N_2 et H_2 par des états triplets.

c) NH_3. La difficulté d'émission de NH peut paraître *a priori* surprenante ([23]); en fait, l'importance des phénomènes endothermiques accompagnant la réaction initiale,

$$NH_3 + M \rightarrow NH_2 + H + M - 104\ \text{kcal} \qquad (IV,8)$$

permet de penser que dans ce cas l'énergie thermique nécessaire pour l'excitation ultérieure de NH fournie dans la réaction (IV, 6) est utilisée dans (IV,8).

Cette réaction (IV, 8) est aussi suggérée par T. A. Jacobs ([30]) qui, dans des conditions très voisines des nôtres, a étudié l'émission de NH_3 dans l'infrarouge à 3μ.

L'apparition habituelle d'un fond continu vers 4 200 Å dans la région des bandes α de l'ammoniac chaque fois qu'une onde de choc passe dans un système du type azote: + hydrogène permet de penser à une participation du radical NH_2 et constituerait un exemple très rare d'excitation d'un radical polyatomique dans une onde de choc.

II. — Composés du soufre.

Peu de publications ont été consacrées à la décomposition de H_2S et CS_2 ou à la réaction de ces composés avec l'hydrogène — sous l'influence d'une

élévation de température. Depuis notre étude [31], A. G. Gaydon et ses collaborateurs [32] ont suivi la pyrolyse de CS_2 dans les ondes de choc, par spectroscopie d'absorption.

Par contre, un nombre très important de travaux publiés ou en cours concernent la photolyse éclair de H_2S [33], [34], [35], CS_2 et le mélange $CS_2 + O_2$ [36 à 42] c'est-à-dire l'étude de l'absorption après activation photochimique.

Dans le cas des mélanges inflammables ($SH_2 — O_2$ et $CS_2 — O_2$), il nous a paru intéressant d'établir des parallèles entre les résultats des études signalées ci-dessus — ondes de choc et photolyse éclair — avec les spectres émis par ces mêmes mélanges réagissant après le passage d'une étincelle électrique.

A. *Observations spectroscopiques.*

1° *Thermolyse des dérivés du soufre en l'absence d'oxygène.*

a) CS_2. Des ondes de différentes intensités sont réalisées pour étudier l'ordre d'apparition des émissions : la pression du mélange CS_2 – Ar dans le tube B.P. est toujours voisine de 24 millibars, la pression du gaz H.P. — l'hydrogène — sensiblement égale à 3,5 bars; la variation de la dilution de CS_2 dans l'argon est la seule variable jouant sur les caractéristiques de l'onde.

Chaque spectre est enregistré par la superposition des effets lumineux de 3 à 5 ondes de choc.

Pour les températures les moins élevées, c'est-à-dire pour les mélanges les plus riches en CS_2 (50 à 25 % en CS_2) un fond continu apparaît. Celui-ci semble intense vers le rouge et son extrémité violette se déplace vers les petites longueurs d'onde d'autant plus que la température s'élève, c'est-à-dire que la proportion en CS_2 diminue. Dans le mélange contenant 10 % de CS_2, les bandes principales de niveaux vibrationnels supérieurs $v' = 0$ du système principal $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 apparaissent. Si l'on augmente le pourcentage en argon (jusqu'à 95 % Ar, 5 % de CS_2) les bandes des faibles niveaux vibrationnels supérieurs de ce même système sont aussi émises à partir de 3 500 Å, c'est-à-dire que la zone d'émission des bandes de S_2 s'étend aussi vers le violet lorsque la température augmente.

Enfin dans un mélange ne contenant plus que 1 % de CS_2, le système $^1\Pi — {}^1\Sigma^+$ de CS (vers 2 575 Å) est émis en plus des bandes de S_2 et du fond continu (cf. enregistrements microdensitométriques).

b) H_2S. Le spectre de l'éclair bleu qui apparaît lors du passage d'une onde de choc dans un mélange 10 % H_2S — 90 % Ar est caractérisé, entre 3 500 Å et 5 000 Å (5 000 Å limite de sensibilité des plaques) par des bandes du système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 issus de faibles niveaux vibrationnels

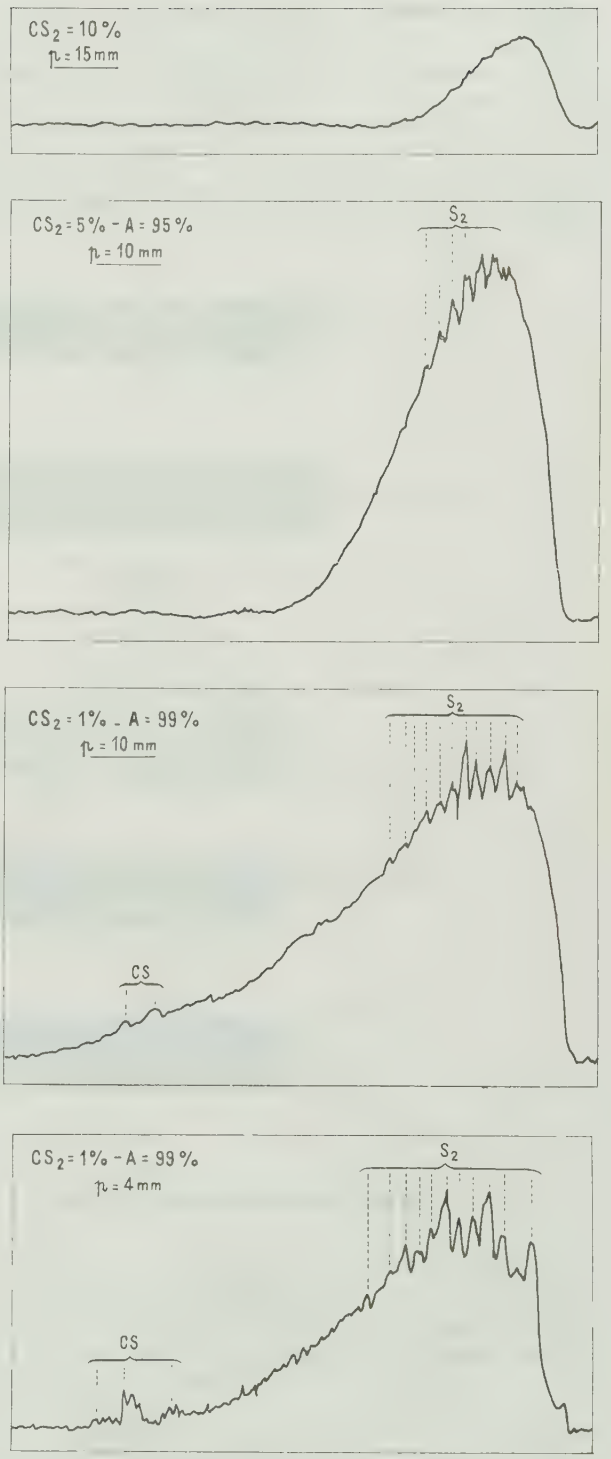


Fig. 21. — Enregistrements microdensitométriques des spectres de décomposition de CS_2 dans une onde de choc pour des températures croissantes.

a) Fond continu émis dans l'excitation thermique de CS_2.

b) Fond continu et bandes de S_2.

c) et *d*) Apparition progressive des bandes de CS.

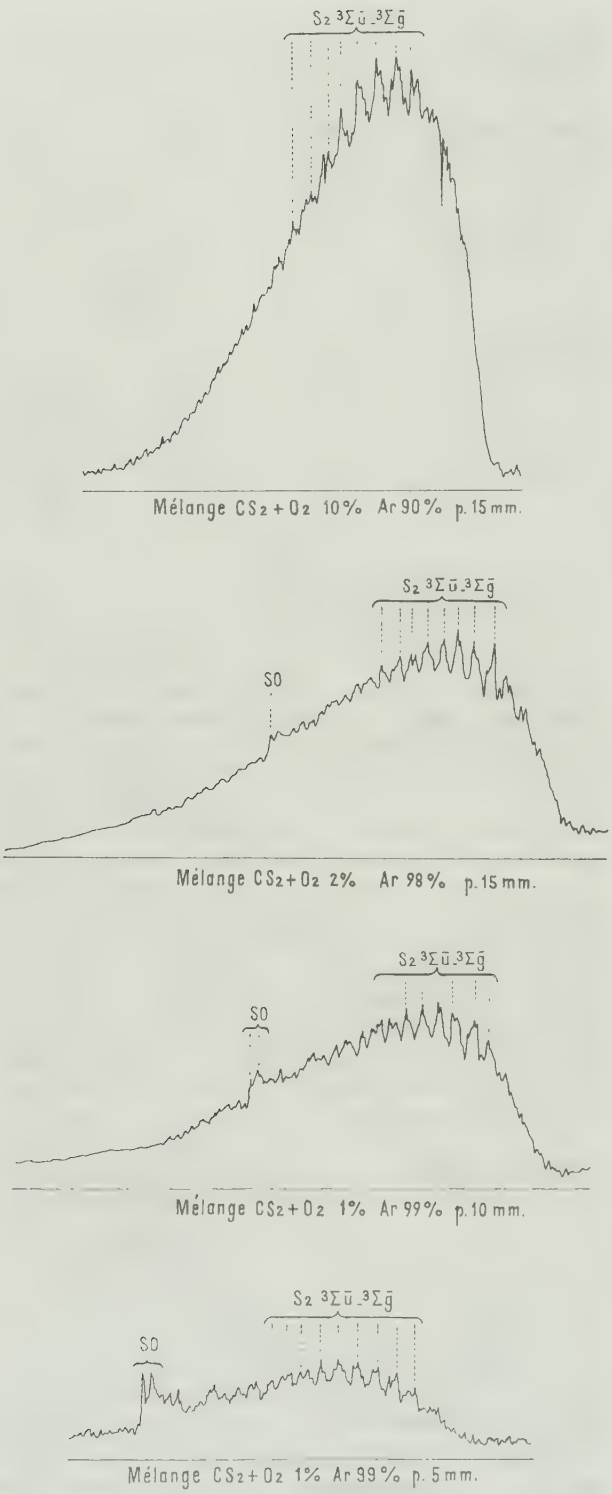


Fig. 22. — Enregistrements microdensitométriques des spectres de la réaction du mélange $CS_2 + O_2$ après le passage d'une onde de choc — pour des températures croissantes.

a) Émission du fond continu de CS_2 et des bandes de S_2. *b*), *c*) et *d*) Apparition progressive de bandes de SO.

($v' = 0, 1$) de l'état excité $^3\Sigma_u^-$ (c'est-à-dire les mêmes que dans le cas de CS_2).

c) Composés halogénés du soufre Cl_2S et Cl_2S_2. Seules les mêmes bandes de S_2 sont émises. Un résultat identique est obtenu avec SF_6 dilué à 10 % dans Ar : la progression $v' = 0$ de S_2 apparaît. Cette décomposition est remarquable en égard de la stabilité chimique et thermique de ce produit.

2° *Réactions avec l'oxygène après le passage de l'onde de choc.*

a) $CS_2 + O_2$ équimolaire. Les conditions expérimentales sont identiques à celles des gaz purs.

Pour les élévations de température les moins fortes (gaz B.P. riche en $CS_2 + O_2$) les spectres d'émission sont sensiblement les mêmes qu'avec CS_2 seul. Par contre, dans le cas des ondes de choc les plus fortes (1 % $CS_2 + O_2$) il n'est pas possible de mettre en évidence des bandes de CS, mais le système $^3\Sigma - {}^3\Sigma$ du radical SO apparaît en même temps que les bandes de S_2 et le fond continu.

b) $H_2S + O_2$ et $F_6S + O_2$. Dans des conditions de dilution convenable, on observe l'émission des bandes de S_2 et — d'une façon particulièrement notable dans le cas de $H_2S + O_2$ — l'émission de SO.

Il faut aussi remarquer que dans toutes ces réactions de composés du soufre avec l'oxygène le continuum très étendu caractéristique des flammes de ces mêmes composés ([24]) est absent.

3° *Explosions amorcées par l'étincelle électrique.*

Les enregistrements spectroscopiques sont réalisés par la superposition de quatre réactions lumineuses et dans le cas des systèmes $CS_2 + O_2$ l'évolution lumineuse en bout du tube est suivie à l'aide du tambour tournant.

La pression totale des mélanges est de l'ordre de 14 à 20 millibars et les expériences donnent les résultats suivants :

a) mélange équimolaire $CS_2 + O_2$.

La vitesse de l'onde lumineuse est d'environ 1 400 m/s. Le spectre est essentiellement composé par l'*émission* des bandes du système $^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 de niveaux $v' = 0, 1, 2$.

b) Mélange détonnant $CS_2 + 3O_2$.

La vitesse de l'onde incidente est de 1 560 m/s. Le spectre émis par ce mélange a été étudié par P. Laffitte ([43]). Seul un fond continu dont les limites n'ont pas été précisées a été observé avec quelques raies d'impureté. Nous obtenons également cette émission continue à partir de 2 250 Å jusqu'à la limite de sensibilité de la plaque à 5 500 Å avec un maximum d'intensité vers 4 000 Å.

Dans ce fond continu des bandes d'absorption sont visibles. Elles appartiennent toutes à la molécule CS_2 et ont déjà été observées par E.D. Wilson ([44]).

c) Mélange $H_2S + O_2$. La comparaison directe des résultats précédents avec ceux obtenus en substituant H_2S à CS_2 n'est pas possible, ce dernier mélange ne s'enflammant pas pour de faibles pressions à la température ordinaire ([45]); nous avons utilisé des mélanges $H_2S + O_2$ sous une pression de 60 mm. Un fond continu est alors émis dans lequel des bandes de S_2 sont observées *en absorption*.

de l'onde de choc : à mesure que la température s'élève le domaine d'émission se déplace vers l'ultraviolet dont l'excitation requiert des énergies d'autant plus élevées que l'on atteint des longueurs d'onde plus faibles. Cette observation concorde avec la prévision suivante : *dans le cas de composés non fortement endothermiques* ou d'une façon plus générale fortement dilués dans un gaz rare l'excitation possède

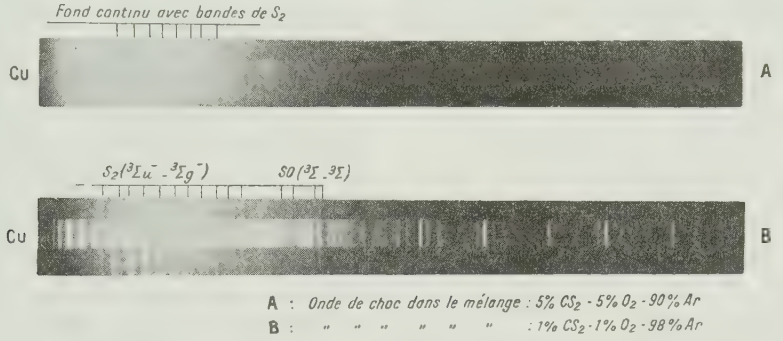


Fig. 23. — Spectres d'ondes de choc dans des mélanges $CS_2 + O_2$.

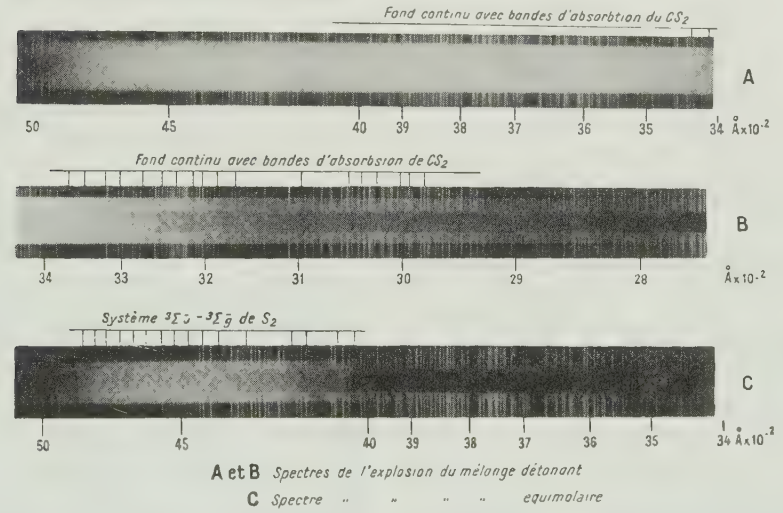


Fig. 24. — Spectres d'émission enregistrés pendant l'explosion du mélange du système $CS_2 + O_2$.

La formation de la molécule S_2 est ainsi mise expérimentalement en évidence comme intermédiaire dans le cas de CS_2 comme dans celui de H_2S. L'opposition émission-absorption paraît devoir être attribuée à des effets de température.

Interprétation des résultats obtenus.

Ondes de choc dans CS_2, H_2S *et les chlorures de soufre purs.*

1) CS_2. Il paraît intéressant de souligner l'ordre d'apparition des émissions en fonction de l'intensité

un caractère purement thermique s'approchant d'un équilibre thermodynamique de Maxwell-Boltzman.

Le fond continu semble lié à la dissociation de CS_2 d'après la réaction suivante que l'on sait prépondérante en photolyse ([36, 37, 41])

$$CS_2 \rightarrow CS + S - 109 \text{ kcal.} \qquad (IV,9)$$

La molécule serait amenée par collision à un état électronique excité mais stable.

$$CS_2(^1\Sigma_g^+) + M \rightarrow CS_2^* + M \ (M = Ar \text{ ou } CS_2). \qquad (IV,10)$$

La mauvaise connaissance des états excités de

CS_2 ne permet pas de prévoir avec précision la structure électronique de la molécule excitée CS_2*. Il pourrait s'agir de l'état $^1B_2(^1\Pi)$ niveau supérieur d'un système à 3 200 Å analysé par L. N. Liebermann [46] ou d'un état $^1A_2$ prédit théoriquement [47].

A la suite de l'excitation (IV,10)

$$CS_2^* \rightarrow CS_2 \text{ (état III instable)} + h\nu \text{ non quantifié.} \qquad \text{(IV,11)}$$

L'existence de cet état III instable a été récemment démontré par L. Herman, R. Herman et J. Akriche [48] (cf. courbes d'énergies potentielles de CS_2, fig. 25).

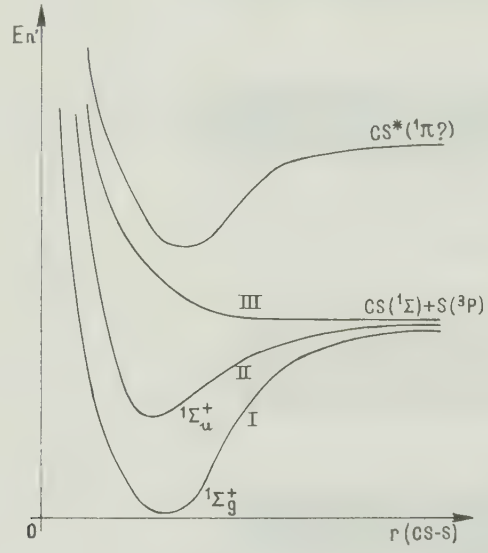


Fig. 25. — Courbes d'énergie potentielle de la molécule CS_2.

Cette dernière réaction (IV,11) est à l'origine du fond continu puisqu'elle implique *au moins* un état instable.

On aura enfin :

$$CS_2 \text{ (instable)} \rightarrow CS(^1\Sigma) + S(^3P). \qquad \text{(IV,12)}$$

Il y a une difficulté théorique à admettre le mécanisme précédent : on part d'un état singulet ($^1\Sigma_g^+$) — molécule de CS_2 à l'état fondamental — pour aboutir à un atome à l'état triplet S(^{3}P); il s'agit là d'un manquement aux règles de sélection déjà observé dans la postluminence de CS_2 [48].

L'impossibilité de prévoir la nature exacte de la molécule excitée de CS_2 admise dans le mécanisme proposé (réaction IV,10) ne permet pas de lever complètement la difficulté posée par ce dernier point. On peut cependant admettre que :

α) Les régles de sélection classiques relatives à la conservation du spin perdent leur caractère absolu dans le cas des molécules contenant des atomes lourds [49]. Ce qui est le cas de CS_2 avec ses deux atomes de soufre.

β) L'interdiction théorique de la dissociation (IV,12) perd de son importance si la probabilité de dissociation est plus grande que celle d'une transition vers des niveaux électroniques inférieurs [48].

Une alternative au mécanisme suggéré ci-dessus serait d'invoquer la formation du soufre à un état singulet par dissociation d'un état excité de CS_2, instable : cette hypothèse est à écarter :

— La formation du soufre atomique dans un état excité singulet devrait entraîner des anomalies dans l'émission du système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 par rapport à la distribution « thermique » effectivement observée.

— L'absence d'un tel état singulet a été mis expérimentalement en évidence par A. B. Callear [41] par l'étude, dans des conditions adiabatiques, de la photolyse éclair de CS_2 dont on peut supposer *a priori* une parenté avec les processus réactionnels impliqués dans les ondes de choc.

Dans leur étude ultérieure [32] indépendante de la nôtre [31] A. G. Gaydon, K. H. Kimbell et H. P. Palmer aboutissent aux mêmes conclusions quant aux réactions de CS_2 dans le tube de choc. La formation de soufre à l'état singulet ^{1}D est rejetée comme incompatible avec l'énergie d'activation déterminée par ces auteurs pour la dissociation de CS_2.

La molécule S_2 peut trouver son origine dans l'une des réactions suivantes :

$$S + S + M \rightarrow S_2 + M + 101 \text{ kcal} \qquad \text{(IV,13)}$$
$$CS + CS \rightarrow C_2 + S_2 — 118 \text{ kcal} \qquad \text{(IV,14)}$$
$$CS_2 + M \rightarrow C + S_2 - 65 \text{ kcal.} \qquad \text{(IV,15)}$$

Seule la réaction (IV,13) paraît possible : (IV,14) entraînerait la formation de bandes de C_2 qui ne sont pas observées quoique très faciles à exciter dans une onde de choc. Il est à remarquer d'autre part que cette réaction (IV,14) est fortement endothermique. (IV,15) semble de même improbable : elle présente des difficultés théoriques apparaissant encore plus insurmontables que dans le cas de la réaction (IV,12) et d'autre part cette réaction devrait entraîner l'excitation de C_2, ainsi que, pour les fortes ondes de choc l'émission de la raie de résonance de C à 2 487,5 Å.

Enfin les molécules CS et S_2 produites à leurs états fondamentaux par les réactions (IV,12) et (IV,13) sont excitées par collisions thermiques impliquant alors les émissions observées expérimentalement.

2) H_2S, Cl_2S_2, Cl_2S et F_6S.

Les spectres observés avec ces composés sont tous identiques : il s'agit de bandes du système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 en tous points semblables à celles obtenues dans le cas de CS_2, excitées de façon purement thermique comme conséquence de la température atteinte dans les milieux réactionnels.

La réaction initiale pourrait être du même type que celle décrite ci-dessus : excitation thermique de la molécule à un état électronique instable; cependant à la différence du cas précédent on doit admettre *ensuite* la formation de radicaux thermiquement très instables, se dissociant ou réagissant d'une façon si rapide que leur concentration stationnaire reste toujours négligeable

$$H_2S + M \rightarrow SH + H + M \qquad (IV,16)$$

suivie de

$$SH + SH \rightarrow S_2 + H_2. \qquad (IV,17)$$

De même la formation de SCl ou SF serait suivie aussitôt de

$$SCl + SCl \rightarrow S_2 + Cl_2 \qquad (IV,18)$$

$$SF + SF \rightarrow S_2 + F_2 \qquad (IV,18\ bis)$$

ou

$$SCl + M \rightarrow S. + Cl. + M$$

et

$$SF + M \rightarrow S. + F. + M \qquad (IV,19)$$

(IV,19) étant suivi d'une recombinaison des atomes de soufre.

Combustion après passage d'une onde de choc dans les mélanges $CS_2 + O_2$, $H_2S + O_2$ *et* $F_6S + O_2$.

L'addition d'oxygène à CS_2 ne semble pas apporter des modifications importantes quant aux émissions de S_2 et du fond continu. L'absence des bandes de CS indique que ce radical n'est plus présent dans le mélange gazeux après le passage de l'onde de choc, mais que sa disparition est compensée par l'apparition du système $^3\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$ de SO.

Les renseignements donnés par la photolyse éclair de CS_2 ([37]) confirment que la concentration du radical CS est affectée par la présence de l'oxygène mais s'opposent aux nôtres puisque leur auteur rend compte de la disparition totale des bandes de S_2. L'action de l'oxygène moléculaire sur les radicaux CS et S_2 n'est pas dans ces conditions clairement établie. D'un autre point de vue, l'émission de SO dans le cas des mélanges $O_2 - H_2S$ et $O_2 - F_6S$ prouve que celui-ci n'est pas seulement obtenu par la réaction

$$CS + O_2 \rightarrow CO + SO + 93\ kcal \qquad (IV,20)$$

comme les expériences effectuées avec le mélange $CS_2 + O_2$ semblent le suggérer.

Les différences entre les résultats de F. J. Wright et les nôtres peuvent être interprétées comme il suit :

a) *Photolyse-éclair.* — Il s'agit d'une explosion amorcée photochimiquement ([36]), il convient donc d'invoquer un processus de réactions en chaînes.

b) *Ondes de choc.* — La réaction intervient dans un milieu dilué dans des atomes inertes d'argon qui inhibent la propagation de réactions en chaînes; dans ce cas, la réaction de décomposition de CS_2 (IV,12) se produisant dans l'onde incidente très peu lumineuse, est suivie de (IV,20) ou de

$$S_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO + 19\ kcal \qquad (IV,21)$$

(IV,20) étant beaucoup plus rapide que cette dernière — qui par contre serait seule responsable de l'émission de SO dans le cas des mélanges $H_2S - O_2$ et $F_6S - O_2$.

Enfin il faut noter que le radical S_2 pourrait être régénéré par la réaction inverse de (IV,21) ou par

$$CS + SO \rightarrow CO + S_2 - 18\ kcal. \qquad (IV,22)$$

Explosions amorcées par l'étincelle électrique.

Les émissions de ces réactions en chaînes ont peu de rapport avec celles des ondes de choc dans des mélanges identiques. Cette différence confirme nos considérations précédentes sur l'origine des émissions dans les ondes de choc.

Les variations enregistrées entre les spectres obtenus dans les mélanges détonnants — un fond continu — ou dans des mélanges appauvris en oxygène — apparition des bandes de S_2 — impliquent une différence importante dans la cinétique des deux types de réaction : dans le premier la molécule S_2 n'est jamais présente sous une concentration suffisante pour l'observation d'une émission (ou même d'une absorption dans le mélange $H_2S - O_2$) alors qu'une diminution de la concentration d'oxygène permet la mise en évidence expérimentale de cette molécule dans le schéma réactionnel. Nous reviendrons ultérieurement plus en détail sur ce point à propos des flammes atomiques (cf. chap. IX au cours duquel l'origine du continuum sera aussi discutée).

Conclusion.

D'une façon tout à fait générale, on peut conclure que l'excitation d'un gaz stable dans une onde de choc s'interprète par des collisions thermiques entre les molécules et des atomes d'argon, la réaction initiale paraissant être, comme on l'a établi en détail dans le cas de CS_2, l'excitation électronique de la molécule à dissocier.

Une remarque identique s'applique aux réactions des mélanges gazeux dans lesquels ce sont les réactions des produits d'excitation électronique ou des radicaux obtenus après leur dissociation qu'il y a lieu de considérer.

CHAPITRE V

COMPORTEMENT DE QUELQUES GAZ A CARACTÈRE ENDOTHERMIQUE SOUMIS A L'ACTION D'UNE ONDE DE CHOC

Malgré l'intérêt pratique que présentent les études sur les gaz à instabilité très marquée dont la décomposition est capable de libérer des quantités importantes d'énergie, aucun travail n'a jusqu'ici considéré le comportement de tels gaz portés instantanément à une température très élevée après le passage d'une onde de choc.

Nous avons envisagé les cas de HN_3, DN_3, CH_2N_2, CH_3N_3 et ClO_2. En dehors de la nature chimique très particulière de ces produits, cette étude se distingue de la précédente par sa réalisation pratique même : dans le cas le plus général le gaz B.P. est ici le produit pur non dilué dans l'argon. En dehors des investigations spectroscopiques qui sont le but de ce travail, des renseignements fort intéressants nous sont fournis par l'observation des phénomènes lumineux en bout de tube.

I. — Observations avec la caméra à tambour tournant.

L'étude a porté sur HN_3 et ClO_2. Les résultats étant identiques, nous ne distinguerons pas ces deux composés et nous nous référerons plus spécialement à HN_3.

La caméra est utilisée avec des vitesses de rotation comprises entre 2 000 et 8 000 t/mn correspondant à des déplacements du film de 20 à 80 m/s.

a) *Onde de choc incidente.* La vitesse de celle-ci — très lumineuse — est mesurée en employant l'hydrogène ou l'hélium sous une pression de 4 bars, les acides azothydriques purs sous des pressions comprises entre 20 et 27 millibars. Les vitesses sont alors comprises entre 2 500 m/s — gaz porteur hélium, pression de NH_3 : 27 millibars — et 3 000 m/s — gaz porteur hydrogène, pression de HN_3 : 20 millibars — soit en première approximation entre 9,4 et 11,3 Machs en admettant la vitesse du son dans HN_3 pur à 20 °C ~ 266 m/s correspondant à une valeur $\gamma = 1{,}25$ ([50]).

Il est intéressant de comparer ces valeurs expérimentales à celles prévues par la relation théorique (I,26) permettant la prévision du nombre de Machs dans l'approximation du rapport infini des pressions.

On trouve en prenant la vitesse du son dans l'hydrogène et l'helium respectivement égale à 1315 m/s et 1 000 m/s et les valeurs correspondantes des γ : 1,41 et 1,66 ([7])

M_∞ hydrogène ~ 26 M
M_∞ helium ~ 20 M.

La différence entre ces deux couples de valeurs théoriques et expérimentales tient dans le fait qu'une quantité importante de l'énergie est utilisée à des excitations électroniques des gaz dès le passage de l'onde. Il faut remarquer aussi que cette relation (I,26) est une formule limite par excès et que les rapports de pressions $\frac{P_4}{P_1}$ ne sont compris qu'entre 200 et 250 dans le cas des vitesses mesurées.

b) *Phénomènes lumineux en arrière de l'onde incidente.*

A la suite de l'onde incidente, puis de l'onde réfléchie, on remarque une lente expansion des gaz incandescents, suivie de compressions de vitesses

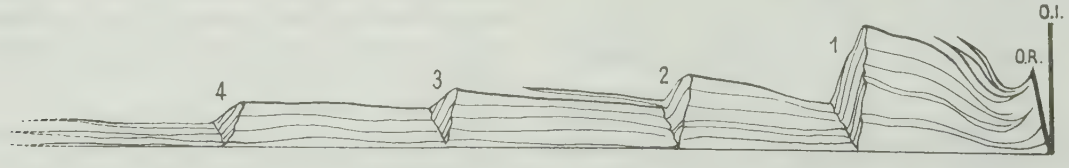


Fig. 26. — Schéma des phénomènes observés en bout du tube de choc à l'aide du tambour tournant lors de la décomposition d'un gaz endothermique.

O.T. Onde incidente.
O.R. Onde réfléchie.

beaucoup plus rapides décroissant de 750 à 150 m/s à des intervalles sensiblement constants. A chacune de ces compressions, on peut noter une augmentation de la luminosité totale des gaz. La période en est mesurée de 4×10^{-3} s avec l'hydrogène comme gaz porteur; en substituant l'hélium à ce dernier, cette période devient légèrement supérieure : 5×10^{-3} s.

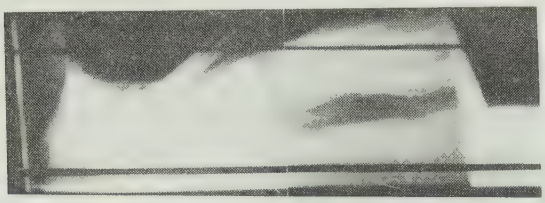


Fig. 26 *bis*. — Onde de choc incidente et réfléchie observée avec le tambour tournant.

Ce phénomène dont l'allure apparaît générale dans les ondes de choc à travers les gaz endothermiques (ClO_2, CH_2N_2) s'atténue dans le temps. Dans tous les cas, la durée totale de la luminosité à l'extrémité du tube est comprise entre 2 et $2{,}5 \times 10^{-2}$ s pour chaque onde de choc.

Les différentes compressions des gaz incandescents semblent devoir leur origine à des ondes en provenance du gaz H.P. Ce point de vue est confirmé par les différences enregistrées en substituant l'hélium à l'hydrogène. Quant à la réaction chimiluminescente qui se produit après le passage de l'onde incidente, elle apparaît caractéristique d'une explosion induite par l'onde de choc incidente et se produisant à la pression p_2 définie au chapitre I ($p_2 > p_1$).

On peut ainsi prévoir qu'au spectre de l'onde de choc se superpose le spectre de la réaction produite à la pression p_2.

L'ordre de grandeur de p_2 peut être déterminé grâce à la relation (I,9) : on assimile la vitesse de l'onde incidente à celle du front lumineux, et l'on prend une valeur moyenne $M_i = 10$. Dans ces conditions on obtient

$$\frac{P_2}{P_1} \sim 110 \quad \text{soit} \quad P_2 \sim 1\,650 \text{ millibars.}$$

II. — Observations spectroscopiques dans la pyrolyse de HN_3 et DN_3.

A. *Emission de nouvelles bandes de* NH *et* ND.

1. *Résultats expérimentaux.*

Les ondes de choc sont réalisées avec un appareil permettant des rapports $\frac{\text{gaz HP}}{\text{gaz BP}} \sim 60$ ([22]) ([51]) puis reprises avec un tube permettant de porter ce rapport à 250 ([52]) : dans les deux cas les résultats obtenus sont comparables. Les spectres sont observés grâce à un spectrographe de dispersion moyenne avec une fente de 0,01 mm — après superposition d'un nombre important d'ondes de choc — entre cinq et seize — pour obtenir des spectres d'intensité satisfaisante.

Les raies ou faibles bandes dues aux impuretés pouvant entraîner des confusions relatives à l'attribution de certaines émissions, nous avons systématiquement comparé les gaz expérimentaux suivants : argon pur, HN_3 et DN_3.

Outre certaines impuretés émises sous une intensité très faible CN, SiN, BO la luminescence très intense suivant le passage de l'onde présente les caractéristiques spectroscopiques suivantes : émissions très intenses

— des bandes du système $^2\Sigma - {}^2\Pi$ de OH (ou OD dans le cas du produit deutéré) dont il faut souligner la facilité d'excitation dans les ondes de choc

— de la séquence $v' - v'' = 0$ du système $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ de NH alors que le système singulet $^1\Pi - {}^1\Delta$ qui accompagne généralement cette émission est totalement absent.

Dans le tableau II figurent les bandes connues de NH observées.

TABLEAU II

$v' = v''$	R (NH)	Q (NH)
0	3 281 Å	3 360 Å
1	3 307 Å	3 370,9 Å
2	—	3 383,5 Å

— Une nouvelle émission inconnue dégradée vers le rouge à 3 402 Å.

En substituant à HN_3 son dérivé deutéré DN_3, on retrouve les émissions connues de la séquence $v' - v'' = 0$ du radical ND (cf. tableau II *bis*) ainsi que de nouvelles bandes à structure rotationnelle nette, toutes dégradées vers le rouge à 3 330 Å, 3 382,8 Å, 3 391,1 Å et 3 397,7 Å.

TABLEAU II *bis*

$v' = v''$	R (ND)	Q (ND)
0	3 302,5 Å	3 354,1 Å
1	3 316,3 Å	3 363,5 Å
2	3 334 Å	3 372,8 Å

Les nouvelles bandes ont pu être attribuées à des branches de cette séquence $v' - v'' = 0$ du système $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ de ces molécules NH et ND grâce aux constantes vibrationnelles de ces molécules déterminées par H. Guenebaut ([12]) (cf. tableaux III et IV).

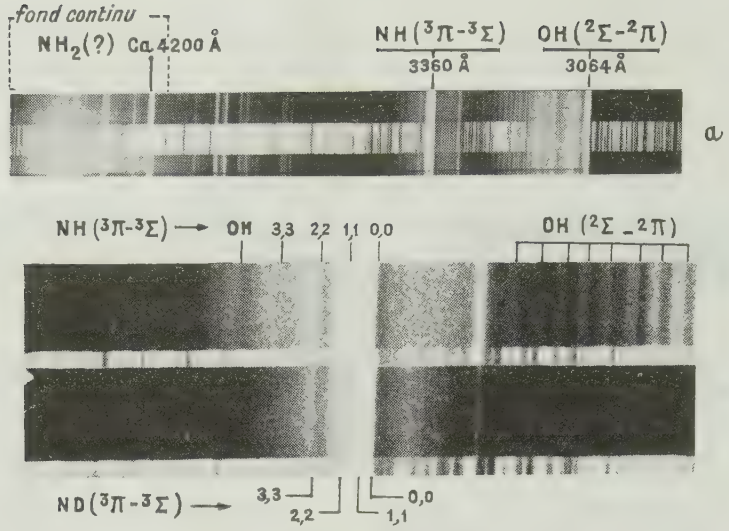


Fig. 27.

A. Spectre émis après le passage d'une onde de choc dans HN_3 pur.
B. Séquence $v' - v'' = 0$ de NH et ND émise dans une onde de choc d'intensité faible.

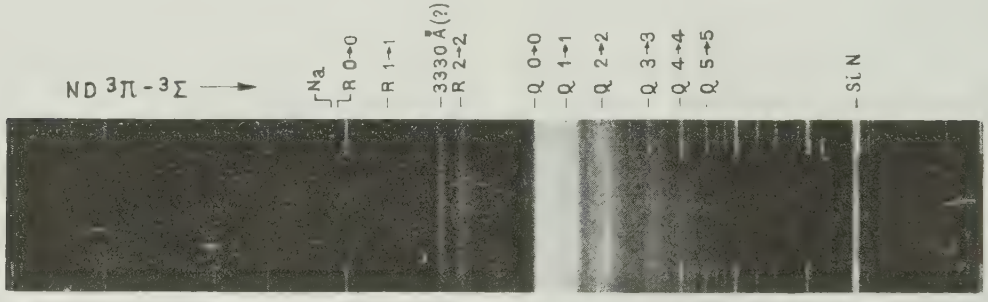


Fig. 27 *bis.* — Séquence $v' - v'' = 0$ de ND émise dans une onde de choc d'intensité faible.

2. *Classement des nouvelles bandes.*

La fréquence de l'origine d'une bande est donnée par :

$$\nu = \nu_e + G'(v' + 1/2) - G''(v'' + 1/2). \qquad (V,1)$$

ν_e : fréquence fondamentale du système de bandes.
$G'(v' + 1/2)$ et $G''(v'' + 1/2)$: fonctions vibrationnelles caractéristiques respectivement des niveaux électroniques supérieur et inférieur.

Ces fonctions s'expriment sous forme de développements en série :

$$G(v + 1/2) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 \qquad (V,2)$$

soit en se limitant aux termes du second ordre

$$\nu = \nu_e + \omega'_e(v' + 1/2) - \omega'_e x'_e(v' + 1/2)^2 - \omega''_e(v'' + 1/2) + \omega''_e x''_e(v'' + 1/2)^2 \qquad (V,3)$$

où ω'_e et ω''_e représentent respectivement les fréquences fondamentales de vibrations des états électroniques supérieur et inférieur, $\omega'_e x'_e$ et $\omega''_e x''_e$ les constantes d'anharmonicité relatives à ces molécules.

Pour des bandes appartenant à une séquence $v' - v'' = 0$ on aura d'après (V,3)

$$\nu_v = \nu_e + (\omega'_e - \omega''_e)(v + 1/2) - (\omega'_e x'_e - \omega''_e x''_e)(v + 1/2)^2. \qquad (V,4)$$

D'autre part, l'énergie de chacune des raies d'une branche Q est donnée en première approximation par la relation ([53])

$$Q(J) = \nu_v + (B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2 \qquad (V,5)$$

définissant une parabole dans la représentation de Fortrat.

B'_v et B''_v sont les constantes rotationnelles des deux états et J le nombre quantique associé à la rotation.

Dans ces conditions, il apparaît que la tête de la branche Q (sommet de la parabole de FORTRAT) se situe à

$$\nu_{tête} = \nu_v - 1/4(B'_v - B''_v) \qquad (V,6)$$

c'est-à-dire que, étant donné la faible valeur de $(B'_v - B''_v)$, la tête Q et l'origine d'une bande sont pratiquement confondues; la relation (V,4) permet donc de calculer avec une très bonne précision les têtes Q de NH et ND.

TABLEAU III

Constantes vibrationnelles de NH *et* ND.

	État $^3\Pi$		État $^3\Sigma^-$	
	ω_e cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}	ω_e cm^{-1}	$\omega_e x_e$ cm^{-1}
NH	3 188	87,5	3 266	78,5
ND.....	2 338	49	2 424	50

Nous pouvons ainsi mettre en évidence — avec une très bonne approximation — les têtes de branches Q de la bande 3,3 de NH (3 402 Å) et pour la molécule isotopique ND les têtes Q des transitions 3,3 (3 282,8 Å), 4,4 (3 391,1 Å) et 5,5 (3 398,7 Å).

On peut résumer les données actuelles sur cette séquence $v' - v'' = 0$ de NH par le tableau IV ci-dessous.

L'excitation dans une onde de choc a permis de mettre en évidence des niveaux vibrationnels inconnus jusqu'ici : 3 pour NH, 3, 4 et 5 pour ND. Il convient à ce sujet de remarquer que l'extrapolation à ces niveaux des constantes déterminées antérieurement pour $v = 0$, 1 et 2 seulement, s'est avérée très satisfaisante : les différences entre les ν observés et les ν calculés ne sont jamais supérieures à 8 cm^{-1} et s'expliquent par l'importance que prennent pour des valeurs croissantes de v les termes d'ordre 3 négligés dans la relation (V,4).

La bande à 3 330 Å, qui n'est pas classée ci-dessus, n'apparaît ni avec HN_3 ni avec l'argon. Il semble s'agir d'une branche inconnue d'une bande connue de la molécule OD fortement excitée par l'onde de choc.

B. *Comparaison des excitations de* NH *et de* ND *obtenues par des voies différentes.*

Les flammes atomiques d'azote sur HN_3 ([54]) constituent une source très intense du radical NH dans son état triplet; aussi est-il intéressant de confronter nos résultats avec les données de ces flammes.

Pour étendre la comparaison à ND, la flamme atomique d'azote sur DN_3 est réalisée dans le cadre du présent travail. Les résultats en sont discutés ultérieurement (chap. VIII).

Dans ces flammes, les séquences $v' - v'' = \pm 1$ des états triplets ainsi que les systèmes $^1\Pi - {}^1\Delta$ de NH ou ND sont émis, contrairement à ce qui se produit dans une onde de choc.

On peut remarquer sur les enregistrements microdensitométriques de la séquence $v' - v'' = 0$ de ND émis dans une flamme atomique, que la nouvelle bande 3,3 est également présente; cet enregistrement toutefois diffère essentiellement de celui correspondant au spectre de l'onde de choc (cf. fig. 29) dans ce dernier cas les têtes de branches Q sont beaucoup mieux marquées, la structure rotationnelle environnante étant beaucoup plus faible.

Une remarque identique s'impose en comparant (fig. 28). les enregistrements des bandes de NH obtenus par pyrolyse de HN_3 d'une part, et dans l'excitation du mélange $N_2 + H_2$ dilué dans l'argon — d'après H. E. AVERY et Coll. ([23]) d'autre part.

C. *Problèmes de température.*

1) *Considérations générales.*

On sait que l'énergie totale d'un niveau rotationnel r d'une molécule de situations électronique n et vibrationnelle v peut être mise sous la forme

$$E = E_e + E_v + E_r.$$

E_e : énergie électronique nécessaire pour passer d'un état électronique fondamental m à un état excité n.

TABLEAU IV

Têtes Q *de la séquence* $v' - v'' = 0$ *de* NH *et* ND.

	NH			ND		
$v' = v''$	λ en Å	ν vide cm^{-1}	ν calculé	λ en Å	ν vide cm^{-1}	ν calculé
0	3 360,0	29 753	—	3 354,1	29 806	—
1	3 370,9	29 658	—	3 363,5	29 722	—
2	3 383,5	29 545	—	3 372,8	29 640	—
3	3 402,0 ± 0,2 (*)	29 386 (*)	29 392 (**)	3 382,8 ± 0,1 (*)	29 553 (*)	29 560 (**)
4	—	—	—	3 391,1 ± 0,1 (*)	29 480 (*)	29 482 (**)
5	—	—	—	3 398,7 ± 0,1 (*)	29 414 (*)	29 406 (*)*

(*) Nouvelles bandes résultant du présent travail.
(**) D'après les constantes proposées par H. GUENEBAUT (tableau III).

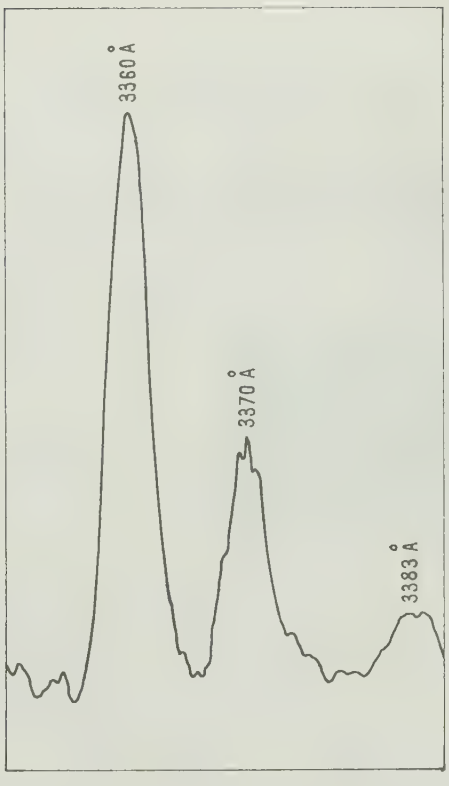
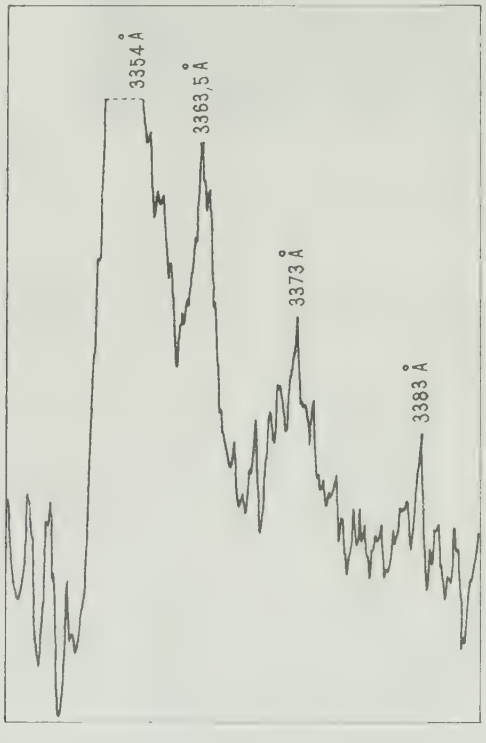


Fig. 28.

A. Enregistrement microdensitométrique de la séquence $v' - v'' = 0$ de NH émise dans la décomposition de HN_3 par une onde de choc.

B. Enregistrement microdensitométrique de la même séquence émise dans l'excitation du mélange $N_2 + H_2$ (d'après Bradley et collaborateurs).



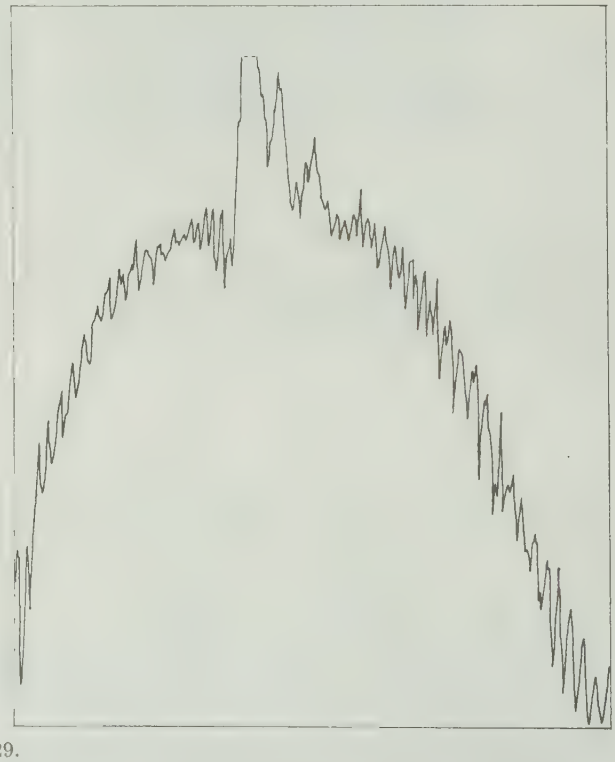


Fig. 29.

A. Séquence $v' - v'' = 0$ de ND dans la décomposition de DN_3 dans une onde de choc.

B. Même séquence émise dans la flamme atomique N sur DN_3.

E_v : énergie vibrationnelle nécessaire pour passer du niveau 0 au niveau v.

E_r Énergie rotationnelle nécessaire à amener la molécule prise dans l'état n au niveau v, de l'état rotationnel 0 à l'état rotationnel r.

Dans le cas d'un équilibre thermique où les lois de MAXWELL-BOLZMAN sont applicables, l'intensité d'émission d'une raie d'une transition entre les situations électroniques, vibrationnelles et rotationnelles n, v', L et m, v'', K, de nombre d'onde $\nu_{n,m,v',v'',L,K}$, est donnée par

$$I_{n,m,v',v'',L,K} = Nh\nu_{n,m,v',v'',L,K} \frac{A_{n,m}}{Q_e} e^{-\frac{E_e}{RT_e}} \frac{A_{v'v''}}{Q_v} e^{-\frac{E_v}{RT_v}} \frac{A_{LK}}{Q_p} e^{-\frac{E_r}{RT_r}} \qquad (V, 7)$$

N : Nombre de molécules dans l'état de plus faible énergie de la transition.

Q_e, Q_v et Q_p : Fonctions de partitions électronique, de vibration et de rotation.

$A_{n,m}$, $A_{v',v''}$ et A_{LK} : Probabilités de transition électronique, de vibration et de rotation.

$$A_{n,m,v',v'',L,K} = A_{n,m} \cdot A_{v',v''} \cdot A_{LK}. \qquad (V, 8)$$

Probabilité de transition d'EINSTEIN, produit des trois probabilités partielles de transition.

T_e, T_v et T_r définissent des températures électronique, de vibration et de rotation. A l'équilibre ces températures sont égales d'après le principe d'équipartition de l'énergie.

Par contre, s'il n'y a plus équipartition — par exemple dans le cas où un système absorbe rapidement une quantité importante d'énergie au cours d'une réaction très exothermique — T_v et T_r sont différents pour un même système de bandes.

Dans le cas que nous considérons, la structure rotationnelle peu développée des bandes de NH caractérise une température rotationnelle faible. Autrement dit, en admettant que T_v et T_r sont égaux dans les flammes atomiques ou après le passage de l'onde de choc dans le mélange $N_2 + H_2$, les observations de la section précédente B impliquent pour les bandes de NH et ND obtenues à partir de la décomposition de HN_3 et DN_3 dans le tube de choc.

$$\boxed{\text{T rotationnelle} < \text{T vibrationnelle}}. \qquad (V,9)$$

Cette dernière caractéristique permet l'observation expérimentale des nouvelles bandes : il est probable que ces dernières existent dans les flammes atomiques mais sont recouvertes par les structures rotationnelles plus intenses des branches P(0, 0) et P(1, 1).

Cette faible « température » de rotation justifie également l'anomalie apparente de la non observation des séquences $v' - v'' = \pm 1$ des systèmes triplets de NH et ND :

a) Seules les branches Q de ces bandes sont émises avec une structure très peu développée, c'est-à-dire — particulièrement dans le cas de NH et ND — avec une apparence de raies.

b) Les probabilités d'émission de ces séquences sont faibles vis-à-vis de celles de la séquence $v' - v'' = 0$.

Les bandes apparaissent donc comme de faibles raies à l'intérieur d'émissions moléculaires parasites — particulièrement OH dans le cas de la séquence $v' - v'' = 1$.

2) *Détermination de la température vibrationnelle.*

Les réserves faites au chapitre IV sur la détermination des températures vibrationnelles perdent une partie de leur importance dans le cas des spectres de la pyrolyse des acides azothydriques purs : la faible valeur de T_r entraîne un affaiblissement du recouvrement par les branches P et un rétrécissement des branches Q qui ont ainsi leur intensité beaucoup mieux définie.

Pour mesurer une température vibrationnelle on considère une bande comme la somme de toutes ses raies possibles; à ce moment, son coefficient d'émission spontanée d'EINSTEIN peut être intégré à tous les niveaux rotationnels de la bande et est alors donné ([53]) par

$$A_{nm,\ v'v''} = \frac{64\pi^4\nu^3_{nm,\ v'v''}}{3hC^2} |R_e^{mn}|^2 |R_{vib}^{v'v''}|^2 \qquad (V,10)$$

$|R_e^{mn}|^2$ est l'élément de matrice du dipole électrique formé par la molécule.

$|R_{vib}^{v'v''}|^2$ est le facteur de FRANCK-CONDON entre les transitions v' et v''.

Si l'on choisit deux bandes très voisines telles que leurs nombres d'onde peuvent être considérés égaux en égard à la précision de la mesure — ce sera particulièrement le cas des bandes 0,0 et 1,1 de NH — on a d'après (V,8)

$$\frac{I_{NH(^3\Pi - ^3\Sigma,\ 0,0)}}{I_{NH(^3\Pi - ^3\Sigma,\ 1,1)}} = \frac{A_{NH(^3\Pi - ^3\Sigma,\ 0,0)}}{A_{NH(^3\Pi^3 - \Sigma,\ 1,1)}} \times \frac{e^{-\frac{E_0}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}} \qquad (V,11)$$

(V,11) se simplifie car on peut montrer

$$A_{NH,\ ^3\Pi - ^3\Sigma,\ 0,0} \sim A_{NH,\ ^3\Pi - ^3\Sigma,\ 1,1}.$$

Les distances d'équilibre des états $^3\Pi$ et $^3\Sigma$ de NH sont identiques ([55]) et les fréquences de vibration des deux états sont voisines (cf. tableau III); leurs courbes d'énergie potentielle sont donc sensiblement superposables. Il est alors possible d'admettre que le rapport des facteurs de FRANCK-CONDON est dans une bonne approximation égal à l'unité.

$|R_e^{mn}|^2$ varie lentement avec la distance internucléaire : E. W. NICHOLLS ([55 *bis*]) a montré que dans le cas du système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de OH, très semblable

à NH comme étant une transition de $\Delta L = 1$ d'une molécule diatomique hétéronucléaire, R_e est de la forme

$$R_e = \text{Const}\,(1 - 0{,}765r), \quad r \text{ distance internucléaire} \qquad (V,12)$$

R_e varie très peu dans des transitions mettant en jeu de faibles niveaux vibrationnels.

Dans ces conditions (V,11) donne

$$\frac{I_{NH,\,^3\Pi - ^3\Sigma,\,0,0}}{I_{NH,\,^3\Pi - ^3\Sigma,\,1,1}} = \frac{e^{-\frac{E_{v''=0}}{kT}}}{e^{-\frac{E_{v''=1}}{kT}}} \qquad (V,13)$$

soit

$$T = \frac{E_{v''=1} - E_{v''=0}}{k \times 2{,}303(L_n I_0 - L_n I_1)}. \qquad (V,14)$$

L'intensité est mesurée sur un enregistrement microdensitométrique en tenant compte de la superposition des branches P et R; une correction est faite par extrapolation graphique.

On trouve sur différentes expériences concernant tant NH que ND des « températures » vibrationnelles variant entre 5 700 °K et 6 300 °K, soit une très bonne homogénéité en égard à la précision des mesures

$$5\,700\ ^\circ\text{K} < T_v < 6\,300\ ^\circ\text{K}.$$

Cette « température » n'a pas de sens physique autre que de représenter un coefficient relatif à l'émission des bandes de NH ou de ND car :

a) Les conditions d'équilibre thermodynamique sont loin d'être réalisées;

b) L'intensité relative des bandes n'est pas *a priori* la même pendant toute la durée des phénomènes lumineux accompagnant le passage de l'onde de choc.

Toutefois, il reste intéressant de comparer ces valeurs aux températures prévues par la théorie après le passage des ondes incidente puis réfléchie.

En prenant comme valeur moyenne M = 10 Machs et $\gamma = 1{,}25$ pour HN_3 et DN_3, une température ambiante $T_4 = 295$ °K on aurait d'après

(I,11) $T_2 = 3\,900$ °K après le passage de l'onde incidente,
(I,20) $T_5 = 8\,200$ °K après l'onde réfléchie.

Ces deux valeurs théoriques encadrent bien la « température » déterminée expérimentalement ainsi que l'on aurait pu s'y attendre dans le cas d'une température thermodynamique.

D. *Conclusions relatives aux réactions accompagnant le passage d'une onde de choc dans* HN_3 *pur.*

Les renseignements obtenus tant avec la caméra à tambour tournant que par l'étude des spectres émis conduisent à rejeter l'interprétation d'une excitation purement thermique et laissent penser à l'explosion d'un gaz instable soumis à une élévation importante de pression.

La présence du système $^1\Pi - ^1\Delta$ de NH et un déséquilibre entre T_v et T_r moins marqué ([12]) observés par H. Guenebaut, montrent toutefois qu'on ne peut invoquer le même mécanisme que lors de la décomposition de HN_3 à faible pression sous l'influence d'une étincelle électrique.

Il semble, dans ces conditions, que la réaction initiale soit :

$$HN_3 \rightarrow NH + N_2(^1\Sigma). \qquad (V,16)$$

L'apparition de NH à un état triplet a conduit H. Guenebaut ([12]) à avancer — en vertu des règles de corrélation de spin — l'hypothèse d'un état triplet pour HN_3. Dernièrement, une étude de photodécomposition ([56]) a montré que l'acide azothydrique donne $NH(^1\Delta)$ comme produit initial et donc que la molécule se trouve à un état singulet.

Le radical $NH(^3\Pi)$ ne peut avoir son origine dans la réaction (V,16) qui donne $NH(^1\Delta)$. Ce dernier peut être à l'origine d'une réaction en chaîne dont le premier maillon est, vers 800 °C, une addition $NH(^1\Delta) + HN_3$ ([57]) et qui peut être remplacé à des températures de l'ordre de celles régnant après le passage de l'onde de choc par

$$HN_3 + NH \rightarrow N_2 + H_2N_2. \qquad (V,17)$$

S. N. Foner et R. C. Hudson ([153]) ont montré par spectrographie de masse que la concentration de cette molécule diimine devient très importante chaque fois que le radical NH est présent.

A des températures peu élevées ce radical est un intermédiaire dans la réaction

$$NH + NH \rightleftharpoons N_2H_2 \rightarrow N_2 + H_2 \qquad (V,18)$$

mais à des températures beaucoup plus importantes, on pourrait avoir un déplacement d'équilibre avec formation du radical NH excité en déséquilibre thermique.

III. — Observations spectroscopiques sur le diazométhane et l'azoture de méthyle.

Le diazométhane CH_2N_2 possède une structure électronique analogue à celle de HN_3, les radicaux CH_2 et NH étant isoélectroniques. On aurait donc pu s'attendre à l'émission du radical CH_2 avec des caractéristiques analogues à celles de NH ou de ND dans l'étude précédente; les bandes les plus intenses de CH_2 et CD_2 attribuées à des transitions triplets de ces molécules ont été récemment mises en évidence vers 1 415 Å dans l'ultraviolet du vide, innaccessible par nos moyens spectroscopiques.

A. *Observations expérimentales.*

1) *Ondes de choc faibles et décompositions amorcées par l'étincelle électrique.*

On peut grouper ces deux catégories d'expériences car elles donnent des résultats identiques.

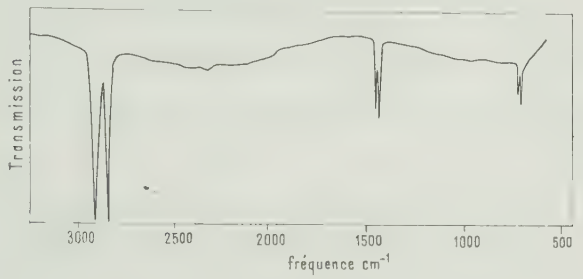


Fig. 30. — Spectre infrarouge du dépôt formé lors de la décomposition de CH_2N_2.

718-729 cm^{-1} vibration du squelette $(CH_2)_4$.
1 461-1 471 cm^{-1} vibration de déformation de CH.
2 850-2 919 cm^{-1} vibration de valence de CH.

Les ondes de choc sont réalisées avec l'hydrogène comme gaz H.P. sous une pression d'environ 0,75 bars, la pression de diazométhane variant entre 4 et 40 millibars afin de modifier l'intensité des ondes de choc.

Les décompositions sous l'influence de l'étincelle électrique sont effectuées par la méthode du robinet tournant. On enregistre un spectre résultant de la superposition de 200 explosions, la pression du diazométhane étant de l'ordre de 70 millibars au moment du passage de l'étincelle ([59]). Sur les parois de la chambre, il se forme un dépôt de carbone. Après lavage de celle-ci, il subsiste une légère pellicule blanchâtre attribuée ([60]) à un polymère $(CH_2)_n$ sans doute $(CH_2)_4$ (cf. spectre I.R. fig. 30).

Spectres. — Tant dans le tube de choc que dans la décomposition amorcée par l'étincelle, les phénomènes lumineux conduisent à des spectres rigoureusement identiques — aux intensités près — principalement composés d'un fond continu avec deux maxima vers 4 700 Å et 6 000 Å, s'étendant jusqu'à la limite de sensibilité de la plaque à 7 500 Å.

Il convient aussi de signaler à 3 383 Å une très faible émission de la bande 0,0 du système $^2\Sigma^+ — ^2\Sigma^+$ de CN.

2) *Ondes de choc à travers* CH_2N_2 *dilué dans l'argon. Comparaison avec* CH_3N_3.

Il a paru utile de reprendre l'expérience précédente dans des conditions tout à fait différentes en excitant thermiquement les radicaux formés dans la pyrolyse de CH_2N_2. A cet effet, un mélange de CH_2N_2 dilué dans 95 % d'argon est utilisé.

CH_3N_3 se dissociant suivant la réaction

$$CH_3N_3 \rightarrow CH_3N. + N_2$$

l'action de la température sur CH_2 et CH_3N est comparée en substituant dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques CH_3N_3 au diazométhane.

Les résultats spectroscopiques sont résumés dans le tableau V ci-dessous.

TABLEAU V

Pression H.P. 4 *Bars d'hydrogène*
Pression B.P. : 24 millibars *du mélange à* 95 % *d'argon.*

Radical	CH_2N_2	CH_3N_3	Remarques
OH	—	—	
C_2	+	+ faible	$I_{CH_2N_2} \gg I_{CH_3N_3}$
CN	+	+	
CH ..... $^2\Delta — ^2\Pi$	+	+	
CH ..... $^2\Sigma — 2\Pi$	—	+	
NH ..... $^3\Pi — ^3\Sigma$	—	—	
Émission non quantifiée ...	ε	—	

Le phénomène le plus remarquable est l'émission des bandes de CH, particulièrement du système $^2\Sigma — ^2\Pi$, avec CH_3N_3; dans ce dernier cas, la température de $CH(^2\Delta — ^2\Pi)$ est très importante et le maximum d'intensité de la bande légèrement déplacé vers les niveaux rotationnels élevés. Nous opérons dans des conditions de déshydratation énergique et aucune émission de OH pourtant très facilement excité dans les ondes de choc n'a pu être décelée dans les spectres.

B. *Conclusions relatives à ces observations spectroscopiques.*

1) *Faibles ondes de choc et décomposition par l'étincelle électrique.*

Les minima observés dans le fond continu ne correspondent certainement pas à une autoabsorption du diazométhane : sa bande d'absorption principale se situe vers 4 000 Å, et une bande secondaire existe vers 4 700 Å où nous observons un maximum d'émission.

Par analogie avec HN_3 le mécanisme le plus probable de la décomposition est

$$CH_2N_2 \rightarrow CH_2. + N_2 \qquad (V,20)$$

et l'apparition de ces fonds continus peut être reliée à des réactions purement thermiques des radicaux libres, par deux mécanismes différents au moins :

a) recombinaison des radicaux formée (principalement CH_2) :

$$\begin{aligned} CH_2 + CH_2 &\rightarrow (C_2H_4)^* \\ C_2H_4 + CH_2 &\rightarrow (CH_2)_3^* \rightarrow (CH_2)_n^* \end{aligned} \qquad (V,21)$$

jusqu'à

$$(CH_2)_n^* + M \rightarrow (CH_2)_n + h\nu \quad \text{non quantifié} \qquad (V,22)$$

ou

$$(C_2H_4)^* + CH_2N_2 \rightarrow C_3H_6N_2 \quad \text{(Pyrazoline)}.$$

b) Rayonnement des particules de carbone formées :

Ces particules peuvent être formées par cracking thermique du type

$$(CH_2)_{n+1} \rightarrow C_nH_{2n+2} + C \qquad (V,23)$$

l'excès d'énergie est rayonné par la particule de carbone formée.

Dans ce cas — et par opposition à ce qui va suivre — il faut souligner l'absence totale d'émissions de CH et de C_2. S'il semble qu'il se pose un problème quant à l'excitation du premier (cf. infra) il n'en est pas de même de $C_2(^3\Pi_g - {}^3\Pi_u)$, d'autant plus que la formation de carbone — produit de la réaction — aurait laissé croire à l'émission de cette molécule C_2, qui du reste est observée dans les spectres de dissociation des carbures dans les ondes de choc ([24]).

2) *Ondes de choc dans les gaz* CH_2N_2 *et* CH_3N_3 *dilués dans l'argon. Emission de radicaux diatomiques.*

Dans ces conditions, l'émission la plus intéressante est celle de CH. Celle-ci est normalement absente dans les flammes et dans les spectres d'ondes de choc ([6]) dès que le radical OH est absent; la réaction généralement admise pour la formation de ce radical est :

$$C_2 + OH \rightarrow CH^* + CO. \qquad (V,24)$$

Après le passage de l'onde, la probabilité pour les radicaux CH_2 formés de rencontrer une autre molécule CH_2(V,21) ou une molécule de CH_2N_2 (V,22) est faible dans ce milieu dilué dans l'argon. La collision la plus probable est :

$$\begin{aligned} CH_2 + Ar &\rightarrow CH_2^* + Ar \\ CH_2^* &\rightarrow CH + H \end{aligned} \qquad (V,25)$$

ou

$$CH_2^* + CH_2 \rightarrow CH_3 + CH.$$

Ce radical CH est lui-même excité par collision thermique

$$CH + Ar \rightarrow CH^* + Ar. \qquad (V,26)$$

L'émission de C_2 et CN est classique dans les ondes de choc. En particulier, cette dernière peut être due tant aux impuretés qu'à une réaction de C_2, CH ou CH_2 avec l'azote excité par collision à un état triplet.

Dans le cas de CH_3N_3 le radical obtenu dans la décomposition initiale : CH_3N peut se dissocier suivant :

$$CH_3N \rightarrow CH_2 + NH. \qquad (V,27)$$

Ce point de vue est confirmé par l'apparition de bandes de NH dans la décomposition de CH_3N_3 alors qu'elles n'ont pu être mises en évidence dans le cas du diazométhane.

Le radical CH_2 évoluerait ensuite comme précédemment (V,25) et (V,26).

IV. — Observations sur le bioxyde de chlore.

Les spectres obtenus présentent une particularité importante : pour une pression H.P. d'hydrogène sensiblement constante et voisine de 1,5 bars, ils diffèrent suivant les basses pressions de ClO_2 pur utilisées.

1) Avec une pression de ClO_2 de l'ordre de 20 millibars on observe à côté des bandes bien connues

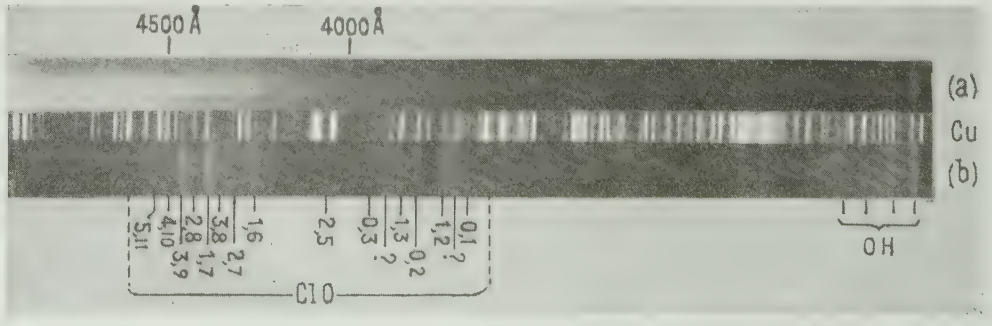


Fig. 31. — Spectre de ClO émis dans la décomposition de ClO_2 dans le tube de choc.

de OH à 3 064 Å un fond continu qui s'étend de 3 300 Å à la limite de sensibilité des plaques vers 5 500 Å, avec un maximum à 5 000 Å.

A priori, ce spectre semble peu différent du spectre de décomposition explosive de ClO_2 observé par G. Pannetier ([61]) et qui correspond à une émission continue s'étendant de 4 300 Å à 5 000 Å avec un maximum à 4 740 Å.

Cette émission a été attribuée par l'auteur à des recombinaisons d'atomes de chlore et d'oxygène suivant

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2 + h\nu \qquad (V,29)$$

$$O + O \rightarrow O_2 + h\nu \qquad (V,30)$$

la formation de ces atomes étant consécutive à la dissociation de la molécule ClO_2 suivant

$$ClO_2 \rightarrow Cl + O + O. \qquad (V,31)$$

Le spectre d'absorption de ClO_2 non décomposé, qui se superpose dans le spectre de décomposition explosive au fond continu, semble devoir être rendu responsable des différences observées par rapport au continuum émis par l'onde de choc. Il n'est cependant pas exclu que dans ce dernier cas — où le spectre est plus étendu vers les faibles longueurs d'onde — nous superposons au fond continu observé par G. Pannetier une autre émission non quantifiée due à une ionisation de gaz.

2) Pour des pressions plus faibles de ClO_2 (7 millibars) c'est-à-dire pour des ondes de choc plus puissantes, une émission diatomique vient se superposer au fond continu précédent et aux bandes de OH.

Cette émission se répartit en deux groupes de bandes : l'un aux environs de 3 800 Å, le second entre 4 200 Å et 4 600 Å, d'autre part plus intense que le premier.

Toutes les bandes mises en évidence dans ces deux groupes semblent pouvoir être identifiées aux bandes du système $^2\Pi_{3/2} — {}^2\Pi_{3/2}$ de ClO observé par G. Pannetier et A. G. Gaydon ([62]) dans le spectre d'une flamme d'hydrogène brûlant dans un mélange d'oxygène et de chlore.

Néanmoins, des variations considérables de la distribution des intensités vibrationnelles existent entre nos spectres et ceux des auteurs cités ci-dessus : ceci laisse penser à des écarts considérables par rapport à l'équilibre thermodynamique — confirmant ainsi nos premières observations relatives à la pyrolyse des gaz endothermiques dans une onde de choc.

On peut constater sur le tableau comparatif VI la répartition des intensités entre les différentes bandes signalées dans les deux cas considérés : tube de choc et flamme du mélange (H_2, Cl_2, O_2).

En particulier les bandes 2,6 — 1,5 — 0,4 et 1,4 qui devraient normalement être présentes entre les deux groupes de bandes enregistrées à partir de l'onde de choc, semblent avoir subi une diminution considérable d'intensité de même d'ailleurs que les bandes 1,1 — 0,0 et 2,1 dont on n'observe pas l'émission.

D'autre part, deux nouvelles bandes qui se rangent convenablement dans le schéma de Deslandres du système $^2\Pi_{3/2} — {}^2\Pi_{3/2}$ de ClO peuvent être signalées : l'une à 4 025 Å avec des niveaux vibrationnels $v' = 2$ et $v'' = 5$, l'autre à 4 550 Å, $v' = 5$ et $v'' = 11$.

TABLEAU VI

Intensités comparées de ClO *dans les flammes et après le passage d'une onde de choc.*

	λ en Å	v'	v''	I flamme H_2,Cl_2,O_2	I onde de choc dans ClO_2
	4 550 (*)	5	11	0	3
	4 502	4	10	2	1
	4 459	3	9	3	10
	4 417	2	8	3	2
1er Groupe.	4 373	1	7	3	10
	4 335	3	8	1	2
	4 283	2	7	7	7
	4 241	1	6	5	8
	4 154	2	6	4	0
	4 114	1	5	9	0
	4 025 (*)	2	5	0	1
	3 991	1	4	8	0
	3 957	0	3	7	5
	3 874	1	3	10	6
2e Groupe.	3 841	0	2	9	5
	3 761	1	2	9	5
	3 729	0	1	7	4

(*) Nouvelle bande.

Ces observations, à partir d'ondes de choc plus puissantes, semblent nous conduire à admettre une recombinaison

$$Cl + O \rightarrow ClO^* \qquad (V,32)$$

après la réaction de décomposition de ClO_2, plutôt qu'une réaction

$$ClO_2 \rightarrow ClO + O. \qquad (V,33)$$

qui aurait entraîné une excitation thermique du radical ClO.

Conclusion.

Le passage d'une onde de choc dans un gaz endothermique pur est à l'origine de phénomènes fondamentalement différents de ceux impliqués dans des conditions identiques mais avec des gaz stables plus ou moins dilués dans un gaz inerte : dans ce dernier cas une excitation thermique par collision paraît être à l'origine des émissions lumineuses.

Avec un gaz instable, il semble que l'on soit en présence d'une explosion (réactions en chaînes) lorsque ce gaz est porté à la pression P_2.

L'excitation lumineuse se poursuit relativement longtemps après le passage de l'onde et se produit avec un caractère de déséquilibre thermique marqué; cette dernière caractéristique — plus que la haute température — permet l'observation des nouvelles émissions.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE VI

OBSERVATIONS SPECTROSCOPIQUES DE JETS MOLÉCULAIRES DE L'AZOTE

Lorsque l'azote est soumis à l'action d'une décharge électrique, on observe généralement, en dehors de la zone de décharge, une région limitée de luminosité importante — à condition d'opérer en régime dynamique très rapide. Ces phénomènes sont caractérisés par des données spectroscopiques très différentes de celles de la luminescence jaune de LEWIS-RAYLEIGH, de durée longue, qui constitue l'azote activé dont les réactions seront étudiées dans les prochains chapitres.

B. E. BEALE et H. P. BROIDA ont réussi à mettre en évidence une nouvelle postluminescence ([63]) de courte durée se situant à une certaine distance de la décharge, c'est-à-dire apparaissant un certain temps après la sortie des espèces excitées du champ excitateur.

Nous étudions ici deux phénomènes analogues, obtenus dans des conditions très différentes l'une de l'autre.

a) Un jet observé après une décharge électrique continue intense dans un débit d'azote, à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, dans un générateur à plasma.

b) Un dard orangé apparaissant immédiatement à la sortie d'un tube à décharge alternative dans lequel l'azote circule à un débit de 900 l/mn sous une pression de 3 à 4 millibars.

I. — Jet moléculaire de l'azote à la sortie d'un générateur de plasma.

1) *Travaux antérieurs.*

Ceux concernant l'azote étudié par cette technique sont peu nombreux.

H. DREESCAMP ([64]) a mis en évidence par spectrographie de masse la présence d'ions N^+ ou N_2^{++}, N_2^+, N_3^+ et N_4^+ dans un plasma d'azote.

Plus tard R. H. TOURIN et coll. ont utilisé un générateur de plasma pour étudier l'émission infrarouge d'un jet d'azote dont la température était estimée, variant entre 2 000 °K et 9 000 °K suivant les régions du dard.

Des bandes autour de 1μ ont été observées et attribuées à des émissions électroniques de l'azote ([65]); plusieurs systèmes de l'azote existent dans cette région du spectre : nos propres observations nous laissent penser qu'il s'agit du système $^2\Pi_u - {}^2\Sigma_g^+$ de l'ion N_2^+ connu sous le nom de bandes de MEINEL.

2) *Observations spectroscopiques.*

A la sortie de la buse du générateur de plasma — traversée par un débit de N_2 équivalent à 2,5 m^3/hrs de N_2 pur — apparaissent, autant que l'on puisse en juger, trois dards coaxiaux environnés par un long panache jaune-clair.

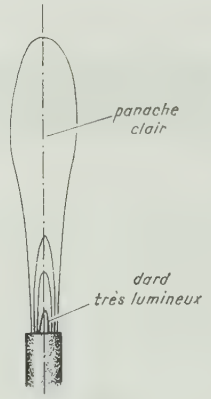


Fig. 32.

Les quatre zones ci-dessus sont caractérisées spectroscopiquement de la façon suivante :

Pour le premier dard : l'émission intense d'un fond continu et de raies atomiques : azote et cuivre de l'anode principalement.

Pour les trois autres zones (deux dards et un panache) : des spectres électroniques à structure rotationnelle anormalement développée, superposée

à un fond continu. Quelques raies apparaissent aussi : cuivre et tungstène.

Le fond continu a comme origine des électrons libres au sein du plasma mais est émis par deux mécanismes différents :

a) Rayonnement de freinage des électrons arrivant dans le voisinage des ions : l'énergie cinétique perdue par la particule est transformée en énergie lumineuse.

b) Recombinaison des électrons avec les ions positifs, l'excès d'énergie cinétique des électrons étant émis sous forme de photons.

Les deux derniers dards et le panache diffèrent uniquement par l'intensité du fond continu, c'est-à-dire par la concentration — et l'énergie — de leurs électrons libres.

Les spectres moléculaires comportent essentiellement les émissions suivantes :

a) $^2\Pi_a - {}^2\Sigma_g{}^+$ de $N_2{}^+$ découvertes par A. B. Meinel lors d'une étude spectroscopique de la haute atmosphère (66).

b) $^2\Sigma_u{}^+ - {}^2\Sigma_g{}^+$ de cette même molécule $N_2{}^+$ – premier système négatif de l'azote.

c) $^3\Pi_u - {}^3\Sigma_g$ de N_2 (deuxième système positif de l'azote) dont peu de bandes sont émises. Leurs intensités présentent des différences sensibles par rapport à celles obtenues à partir d'autres sources.

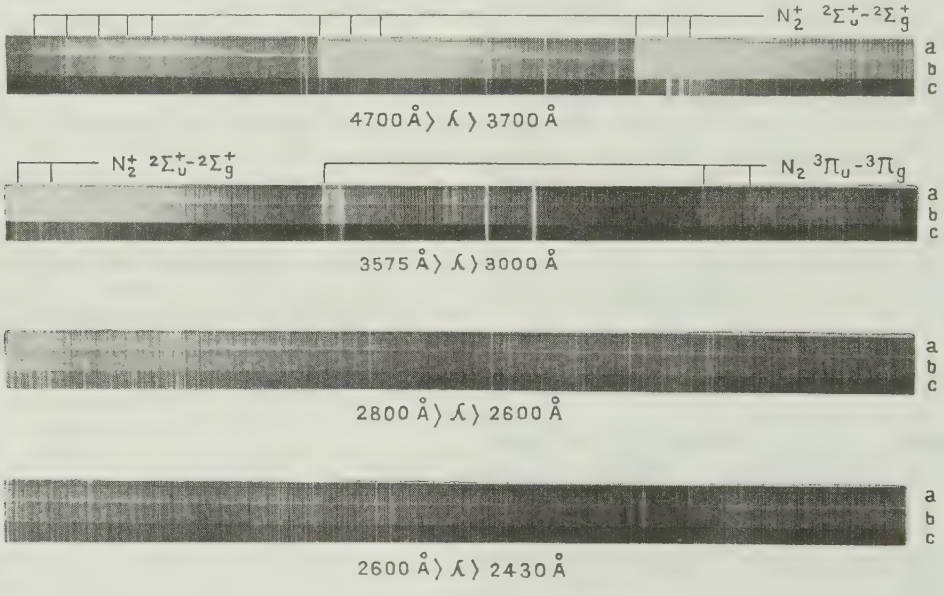
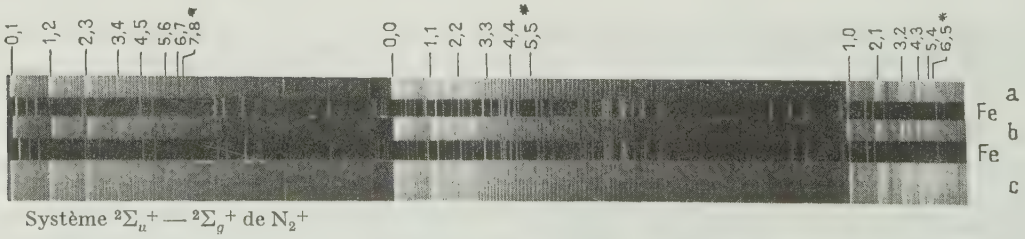


Fig. 33.

a) Spectre du second dard.
b) Spectre du troisième dard.
c) Spectre du panache.

On peut remarquer que si pour les trois régions les spectres sont qualitativement identiques, les émissions diatomiques de l'azote (N_2 et $N_2{}^+$) ont une intensité rapidement décroissante à mesure que l'on s'éloigne de l'extrémité de la buse, alors que l'intensité de l'émission de NO reste constante.



Système $^2\Sigma_u{}^+ - {}^2\Sigma_g{}^+$ de $N_2{}^+$

Fig. 34. — Bandes principales du système $^2\Sigma_u{}^+ - {}^2\Sigma_g{}^+$ de $N_2{}^+$ observées dans le troisième dard.

a) Pose de deux minutes.
b) Pose d'une minute.
c) Pose de trente secondes.

Les astérisques sont relatifs aux nouvelles bandes signalées dans le présent travail.

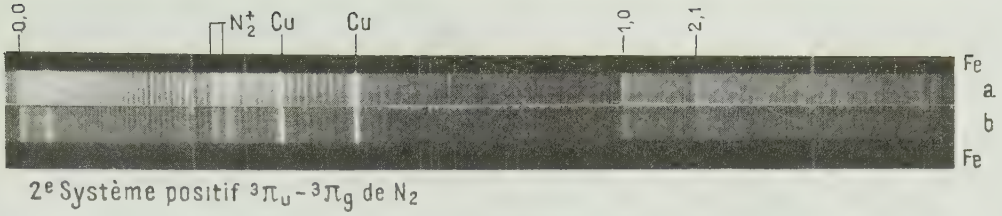


Fig. 35. — 2e système positif $^3\Pi_u$ — $^3\Pi_g$ de N_2.
a) Pose deux minutes.
b) Pose une minute.

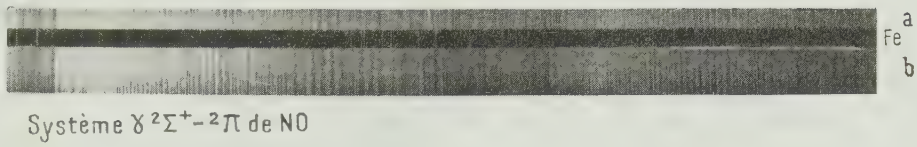


Fig. 36. — Système $^2\Sigma^+$ — $^2\Pi$ de NO. Les deux bandes visibles ont comme niveaux vibrationnels $v' = 0$, $v'' = 1$ et $v' = 0$, $v'' = 2$ respectivement.

En particulier la structure rotationnelle de la bande 0,0 est très étendue.

d) $^2\Sigma^+$ — $^2\Pi$ de NO — système γ — dont la structure apparaît également très développée; l'origine de cette molécule se trouve dans l'air entraîné dans la partie incandescente du jet d'azote.

e) Entre 2 600 Å et 2 750 Å une émission très diffuse comportant un grand nombre de raies est visible : il semble qu'il s'agisse des bandes du système β ($^2\Pi$ — $^2\Pi$) de NO qui prendraient un tel aspect du fait de la haute température.

On aurait pu attendre *a priori* la présence du premier système positif $^3\Pi_g$ — $^3\Sigma_u$ de N_2 que l'on rencontre dans toutes les excitations lumineuses de l'azote : il n'a pu être mis en évidence même sur des plaques surexposées. Ceci implique une transition non radiative pour la molécule excitée de N_2 à l'état $^3\Pi_g$, que l'on sait être présente par l'observation du système $^3\Pi_u$ — $^3\Pi_g$ de N_2 et par la recombinaison des atomes d'azote à leur état ^4S dont on est amené à supposer la présence (cf. infra).

II. — Remarque sur les émissions moléculaires. Observation de nouvelles bandes de N_2^+.

1) *Bandes de Meinel.* — Système $^2\Pi_u$ — $^2\Sigma_g^+$ de N_2^+. Ces bandes émises faiblement dans un jet de plasma n'apparaissent jamais dans une décharge électrique à travers l'azote seul. Elles ont été observées par C. Y. Fan en bombardant l'azote avec un jet d'électrons ([67]), (l'excitation semble particulièrement favorable pour une énergie de ces électrons voisine de 23 *e*V) ou d'ions positifs. Ces travaux permettent d'interpréter l'apparition de ce système par des réactions du type

$$N_2(^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2^+(^2\Pi_u) + 2e \qquad \text{(VI,1)}$$

$$N_2(^1\Sigma_g^+) + N_2^+(\text{excité}) \rightarrow N_2^+(^2\Pi_u) + N_2^+ \text{ (état fondamental)} + e. \qquad \text{(VI,2)}$$

Ces mêmes réactions peuvent expliquer la présence de ces bandes dans le spectre du plasma où — en l'absence d'un champ électrique — les probabilités de rencontre entre molécules d'azote et électrons ou ions sont assez importantes pour donner les mêmes réactions.

2) *Premier système négatif* $^2\Sigma_u^+$ — $^2\Sigma_g^+$ *de* N_2^+. Les bandes de ce système constituent l'émission la plus importante du spectre du plasma. Elles se présentent avec une structure rotationnelle très étendue qui témoigne de l'intensité de l'excitation. Malgré cela aucune bande issue d'un niveau vibrationnel supérieur à 7 n'est observée pour l'état $^2\Sigma_u^+$. Nous avons cependant identifié huit nouvelles bandes toutes d'un niveau $v' < 8$ de cet état $^2\Sigma_u^+$.

Ces nouvelles bandes sont d'intensité très faible et leur observation est rendue délicate par la superposition de la structure rotationnelle des bandes connues émises sous une grande intensité.

Leur classement est effectué grâce à la relation (V,1). Toutefois, dans le cas de cette molécule, il n'est pas possible de mettre les fonctions $G(v + 1/2)$ sous forme d'un développement limité permettant de prévoir avec une bonne approximation le nombre d'onde des différentes bandes d'un système par la connaissance des fréquences fondamentales et des constantes d'anharmonicité (V,3). Cette anomalie a pour origine les nombreuses interactions et prédissociations qui affectent les courbes d'énergie

potentielle, tant du niveau supérieur $^2\Sigma_u^+$ (cf. fig. 37) que du niveau inférieur $^2\Sigma_g^+$.

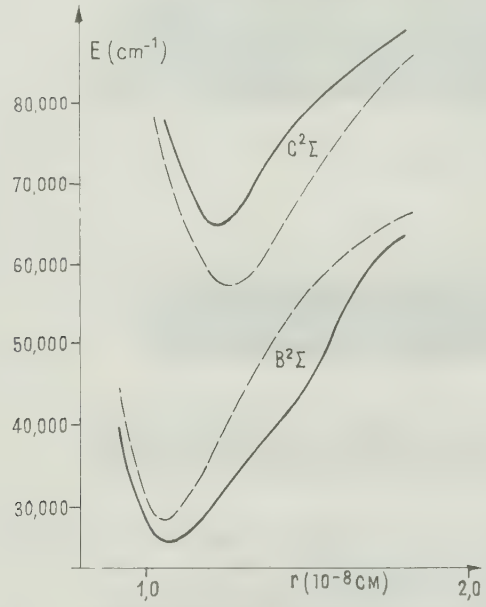


Fig. 37. – Ce schéma illustre les anomalies observées dans les émissions de N_2^+.

En traits pleins : les courbes d'énergie potentielle réelles. En traits pointillés : Emplacement théorique des courbes d'énergie potentielle en l'absence d'interactions.

On a pu par contre déterminer expérimentalement les $\Delta G(v + 1/2)$ c'est-à-dire les différences des fonctions $G(v + 1/2)$ entre deux niveaux voisins $v + 1$ et v.

Ces $\Delta G(v + 1/2)$ ont été mesurés par A. E. Douglas ([68]) pour toutes les valeurs de $v'(^2\Sigma_u^+)$ comprises entre 0 et 28 ainsi que pour toutes les valeurs de $v''(^2\Sigma_g^+)$ comprises entre 0 et 20.

Dans ce cas on peut remplacer (V, 3) par

$$\nu_{v',v''} = \nu_{0,0} + \sum_{0}^{v'-1} \Delta G'_{(v'+1/2)} - \sum_{0}^{v''-1} \Delta G''_{(v''+1/2)} \quad \text{(VI,3)}$$

TABLEAU VII

Å	cm⁻¹	v'	v''	Remarques
3 290,2	30 323	5	3	Dégradée vers le violet
3 294,3	30 947	6	4	Dégradée vers le violet
3 529,2	28 325	6	5	Tête secondaire à 3 530,1 Å
3 539,2	28 247	7	6	Très faible
3 806,9	26 264	5	5	Dégradée vers le violet
3 800,7	26 304	6	6	—
3 805,4	26 270	7	7	Attribution incertaine. Il pourrait s'agir d'une tête secondaire de la 5,5
4 108,6	24 332	7	8	—

L'application de cette relation aux nouvelles bandes nous a permis de les classer d'une manière satisfaisante (cf. Tableau VII).

Nous avons également pu confirmer l'émission de quelques bandes de ce même système $^2\Sigma_u^+ — ^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ dont l'émission était considérée jusque là comme douteuse (cf. tableau VIII).

TABLEAU VIII

Å	cm⁻¹	v'	v''
3 078,2	32 477	3	0
3 076,4	32 496	4	1
3 835,4	26 066	3	3
3 818,1	26 184	4	4

Ces bandes apparaissent toutes dégradées vers le violet et sont émises très nettement bien que sous une intensité médiocre.

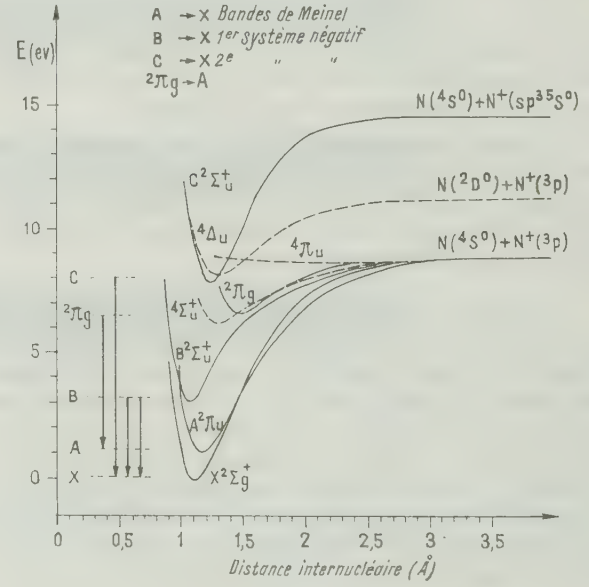


Fig. 38. — Niveaux et courbes d'énergie potentielle des différents états actuellement connus de l'ion N_2^+.

III. — Dard orange de l'azote.

1) *Résultats expérimentaux.*

Le spectre du dard est enregistré après une pose de 16 hrs, la pression de l'azote étant maintenue à 5 millibars. On peut y caractériser les premier et second systèmes triplets de la molécule N_2 ainsi que le premier système négatif de l'ion N_2^+. La distribution des intensités relatives des différentes

bandes est sensiblement la même que celle obtenue dans le spectre d'une décharge électrique alternative à travers l'azote.

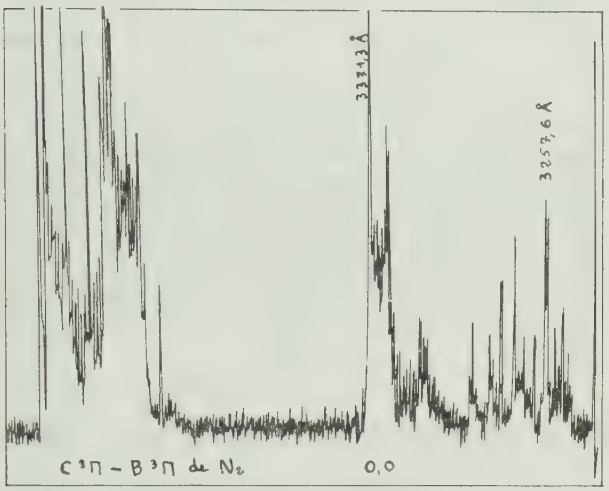


Fig. 39. — Enregistrement microdensitométrique du spectre du dard de l'azote entre 3 100 et 3 400 Å.

Le spectre de ce dard diffère de celui de la luminescence rose décrite par G. E. Beale et H. P. Broida (63) dans lequel l'émission de $N_2^+(^2\Sigma_u^+ - {}^2\Sigma_g^+)$ prédomine.

D'autre part, apparaît dans ce spectre le groupe de bandes situées entre 2 357 Å et 3 291 Å signalé pour la première fois dans les flammes atomiques d'azote sur divers hydrocarbures ou dérivés halogénés de ceux-ci (69).

2) *Remarques sur l'attribution de ce groupe de bandes.*

a) *Travaux antérieurs.* K. R. Jennings et J. W. Linnett ont proposé le radical CN_2 comme émetteur (69) et ce point de vue fut accepté après l'obtention par photolyse éclair de bandes d'absorption dans le même domaine de longueur d'onde (70). Cependant, très récemment, G. Herzberg et D. N. Travis (71) ont montré que ces deux spectres, bien qu'apparaissant aux mêmes longueurs d'onde, ne pouvaient appartenir à la même transition électronique; l'analyse rotationnelle de ce spectre d'absorption a permis de l'attribuer au système $^3\Pi_u - {}^3\Sigma_g$ du radical triatomique NCN.

Indépendamment L. Marsigny (72) a mesuré les longueurs d'onde de quelques-unes de ces émissions — obtenues dans des flammes atomiques d'amines et de divers hydrocarbures chlorés. Deux d'entre elles ont été identifiées aux bandes connues 3,3 et 4,4 du second système positif $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de l'azote. Une troisième bande dégradée vers le violet à 3 259,2 Å a été attribuée à une nouvelle transition $v'=v''=5$ de cette même séquence.

L'émission de ce second système positif de N_2 n'est pas surprenante — ainsi que nous le verrons au chapitre suivant — dès que la formation d'hydrogène atomique peut être invoquée dans une flamme. Toutefois l'émission de cette bande 5,5 soulève des difficultés théoriques et implique une contradiction avec un travail récent (72, 73): dans une luminescence de l'azote apparaissant sous certaines conditions physiques bien définies, Y. Tanaka et A. S. Jursa (74) ont mis en évidence quatre groupes de faibles bandes dégradées vers le rouge, et ont attribué chacun d'eux à des branches de bandes de $N_2(^3\Pi_u - {}^3\Pi_g)$ issues du niveau supérieur $v' = 5$. En particulier la bande 5,5 est située vers 3 244 Å.

Ce dernier résultat semble correct:

α) L'observation est faite sur plusieurs bandes apparaissant avec la même structure.

β) L'état $C^3\Pi_u$ de N_2 est affecté par une forte prédissociation ayant pour origine l'interaction de sa courbe d'énergie potentielle avec celle de la molécule instable $N_2(^5\Sigma_g^+)$ $(^4S + {}^2D)$ vers 97 970 cm^{-1} au-dessus du niveau $v' = 4$. L'existence d'un cinquième niveau vibrationnel, d'énergie légèrement supérieure (de l'ordre de 98 350 cm^{-1}), n'est pas impossible du fait de la forme de la courbe d'énergie potentielle caractéristique d'une répulsion; cependant le voisinage de celle-ci perturberait fortement l'état $v' = 5$ auquel les constantes vibrationnelles connues de $N_2(^3\Pi_u)$ ne seraient plus applicables: c'est le cas des bandes signalées par Y. Tanaka et A. S. Jursa.

b) *Observations résultant du présent travail.* Le spectre de cette émission est étudié en détail sous une dispersion importante. Outre les émissions caractéristiques de la molécule N_2, les bandes de NH sont présentes: système triplet $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ à 3 360 Å et très faiblement la tête de la bande 0,0 du système singulet $^1\Pi - {}^1\Delta$ à 3 240 Å.

L'apparition de ces bandes résulte de la présence inévitable de faibles traces d'eau et d'hydrogène dans l'azote commercial pur utilisé. Dans ces conditions, il nous a semblé que l'apparition dans les flammes atomiques d'azote de ce groupe de bandes est liée à la présence de NH, donc à la formation d'hydrogène atomique (75); ce point de vue est renforcé par les observations ci-dessous: ces bandes — ainsi que les bandes de NH — disparaissent par introduction d'H_2S dans la décharge électrique à travers l'azote; la molécule S_2 formée catalyse la recombinaison de l'hydrogène suivant (76)

$$S_2 + H + H \rightarrow S_2^* + H_2 \qquad (VI,4)$$

tandis que les bandes du système $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de N_2, y compris les bandes 3,3 et 4,4 ne présentent pas d'altération notable d'intensité.

L'introduction de traces d'eau, puis d'eau lourde, dans la décharge provoque par contre un renforcement de ces émissions dans le premier cas et un dédoublement dans le second.

L'utilisation des constantes rotationnelles ([53]) relatives au système $^1\Pi - {}^1\Delta$ de NH montre que toutes les émissions inconnues appartiennent à la structure rotationnelle de la bande 0,0 — dont toutes les raies connues sont observées.

En particulier la superposition des deux raies Q_5 et P_2 à 3 257,6 Å, le voisinage des raies Q_4, Q_3 et Q_2 et des doublets R_{12} et R_{13} contribuent à donner, sous une faible dispersion, l'aspect d'une émission dégradée vers le violet qui a été confondue avec la bande 5,5 de $N_2(^3\Pi_u - {}^3\Pi_g)$.

De même la raie mesurée à 3 271 Å correspond à la superposition de Q_9 et P_5 et l'émission signalée à 3 279,0 Å dégradée vers le violet se trouve au voisinage des raies P_6 et du doublet Q_{10}.

En conclusion, l'origine de ce système à 3 290 Å paraît définitivement établie : deux bandes du second système positif de l'azote (3,3 et 4,4) ainsi qu'une superposition de différentes raies de la molécule parasite $NH(^1\Pi - {}^1\Delta)$.

IV. — Mécanismes de formation des espèces excitées dans les jets moléculaires.

a) *Jets de Plasma.* La faible excitation vibrationnelle à l'état $^2\Sigma_u^+$ confirme les résultats de J. Janin et I. Eyraud ([77]) quant à l'obtention de ces bandes; il existe deux mécanismes pour l'émission du système $^2\Sigma_u^+ - {}^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ : les niveaux vibrationnels élevés depuis $v' = 9$ jusqu'à $v' = 27$ sont excités par collision d'une molécule d'azote avec un ion ou un atome excité d'un gaz rare, en particulier du néon, par des réactions telles que

$$Ne^+ + N_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(^2\Sigma_u^+)v' > 9 + Ne \qquad (VI,5)$$

$$Ne(^3P_2) + N_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow Ne(^1S_0) + N_2^+(^2\Sigma_u^+)v' > 9 + e. \qquad (V,6)$$

L'excitation des niveaux faibles est concernée par un mécanisme différent et seul ce dernier est impliqué dans le jet de plasma d'azote.

Par analogie avec les phénomènes observés dans une torche électronique ([78]), on peut supposer que l'excitation des ions N_2^+ est un processus secondaire en dehors du champ des électrodes. Dans cette hypothèse, il reste plusieurs mécanismes possibles quant à l'excitation de N_2^+ :

— Choc électronique sur une molécule d'azote excitée dans un état triplet à l'intérieur du champ électrique

$$N_2^* + e \rightarrow N_2^+ \text{ (excité)} + 2e \qquad (VI,7)$$

— A partir d'ions N_2^{++} dont l'existence est démontrée par spectrographie de masse à partir de molécules $^{14}N\ ^{15}N$.

L'origine de N_2^{++} peut se trouver dans l'une des réactions :

$$N_2^* + e \rightarrow N_2^{++} + 3e, \qquad (VI,8)$$

$$N^+ + N^+ \rightarrow N_2^{++}. \qquad (VI,9)$$

A priori une telle recombinaison d'ions de même signe (VI, 9) peut paraître impossible, mais dans certaines régions du plasma (le premier dard en particulier) l'énergie cinétique de ces atomes ionisés est grande et peut permettre la réunion des deux ions positifs en dépit des forces électrostatiques.

N_2^+ peut avoir dans ces conditions son origine dans la recombinaison radiative d'un électron avec l'ion N_2^{++}

$$N_2^{++} + e \rightarrow N_2^+ \text{ (excité)} \qquad (VI,10)$$

ou la collision avec une molécule neutre d'azote

$$N_2^{++} + N_2 \rightarrow 2\,N_2^+ \text{ (excité)}, \qquad (VI,11)$$

La présence d'ions N_4^+ ou N_3^+ ([64, 79]) conduit à supposer leur participation à la formation de l'ion diatomique excité, par des réactions telles

$$N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2 + N_2 + N_2^+ \text{ (excité)}.$$

Les deux autres émissions importantes du plasma peuvent aussi être interprétées :

1) *système* $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$ de N_2. L'un des deux processus suivants peut en être responsable :

$$N_2^+ + e \rightarrow N_2^* \qquad (VI,13)$$

quoique cette réaction paraisse surtout à l'origine d'atome $N(^4S)$ ([80]) :

$$N_2^+ + e \rightarrow N + N. \qquad (VI,14)$$

V. Cermak et Z. Herman ([81]) ont prouvé — par spectroscopie de masse — l'existence des réactions suivantes :

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^-) + N_2 \rightarrow N_3^+ + N \qquad (VI,15)$$

$$N_3^+ + e \rightarrow N_2^* + N \qquad (VI,16)$$

de même N_4^+ peut être à l'origine de

$$N_4^+ + e \rightarrow N_2^* + N_2. \qquad (VI,17)$$

2) *Bandes de NO.* L'origine de ces émissions semble se trouver dans les réactions du jet d'azote sur l'oxygène moléculaire de l'air environnant qui, par conséquent, se produisent à une température relativement faible.

Dans ces conditions des réactions telles

$$N_2^+ + O_2 + e \rightarrow 2\,NO^* \qquad (VI,18)$$

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + NO^* \qquad (VI,19)$$

sont beaucoup plus probables que des réactions en chaînes à partir de l'azote atomique. J. LAROCHE ([78]) a montré que ce dernier mécanisme n'est prépondérant qu'au-dessus de 2 600 °K.

b) *Dard de l'azote sous pression réduite.*

Malgré les différences importantes d'aspect et de distribution spectrale il semble que ce dard et la luminescence décrite par G. E. BEALE et H. P. BROIDA ([63]), caractérisée par une émission de N_2^+ particulièrement importante, aient la même origine. Il apparaît que les impuretés de l'azote commercial contribuent à réduire l'intensité des bandes de N_2^+ : à l'appui de cette hypothèse, il faut signaler que l'émission de cet ion s'affaiblit dès que des produits organiques ou de l'oxygène sont introduits à l'état de traces dans la décharge à travers l'azote ou latéralement à proximité du dard.

Plusieurs mécanismes sont suggérés après l'étude de la postluminescence dans l'ultraviolet lointain en absorption ([82]) ou en émission ([83]).

Des états singulets fortement excités de l'azote y sont observés et on est amené à supposer l'existence d'espèces métastables de durée de vie longue : outre les ions N_3^+ et N_4^+, des molécules N_3 ou N_4.

Ces molécules métastables servent d'intermédiaires dans la production d'atomes d'azote et d'ions N_2^+ par des réactions telles :

$$N_4 + N_2^* \rightarrow N_2 + N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2\,N(^4S) + e \quad \text{(VI,20)}$$

ou

$$N_4 + N(^4S) \rightarrow N_2 + N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + N + e \quad \text{(VI,21)}$$

ou encore

$$N_4 + e \rightarrow N_2 + N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e.$$

D'autre part, il semble bien établi — cf supra — que les ions N_2^+ sont principalement des intermédiaires du processus de formation des atomes d'azote suivant des réactions telles (VI, 14 ou VI, 15 et VI, 16).

Ces différents mécanismes laissent penser que le dard est une région dans laquelle les espèces actives d'azote sont transformées en azote atomique.

CHAPITRE VII

L'AZOTE ACTIF. SES RÉACTIONS AVEC L'HYDROGÈNE ATOMIQUE MÉCANISME D'EXCITATION DU RADICAL NH DANS LES FLAMMES ATOMIQUES

Introduction.

L'étude des mécanismes réactionnels intervenant dans les milieux excités implique la connaissance des réactions élémentaires susceptibles de se produire à partir des produits instables — atomes ou radicaux libres — présents dans ces milieux.

Les réactions de l'azote activé dans une décharge électrique présentent un vif intérêt. Depuis leur découverte par Lewis ([84]) et les premières études sur sa réactivité chimique par R. Strutt ([85, 86, 87]) (devenu par la suite Lord Rayleigh), elles ont été l'objet d'un nombre considérable de travaux, mais des progrès plus importants sont devenus possibles dans ces dernières années grâce à une meilleure compréhension de la nature même de l'azote actif.

Il nous a semblé par suite intéressant d'étudier spectroscopiquement l'action de cette variété de l'azote, activé dans une décharge électrique, avec l'hydrogène excité dans les mêmes conditions. Notre attention avait été d'autant plus attirée par ce travail, qu'une corrélation avec les excitations du mélange $N_2 + H_2$ dans une onde de choc apparaissait possible (cf. chap. v) ([51]).

Il importe, avant d'exposer les résultats obtenus et de les discuter, de préciser la nature des gaz activés : le passage de la décharge électrique à travers l'hydrogène entraîne dans la chambre à réaction la présence, comme unique espèce active, d'atomes d'hydrogène à leur état fondamental $^2S_{1/2}[^1s]$ ([88]) c'est-à-dire des radicaux libres les plus simples que l'on puisse concevoir. Ceux-ci se recombinent en l'absence d'autre réactif en molécules d'hydrogène à leur niveau électronique le plus bas :

$$H(^2S_{1/2}) + H(^2S_{1/2}) + M \rightarrow H_2(^1\Sigma_0) + M. \quad (VII,1)$$

Par contre, la nature de l'azote activé a été très discutée, et sa complexité exige une mise au point préalable pour aborder avec une certaine rigueur le mécanisme de ses réactions.

I. — Nature de l'azote actif.

A. *Généralités.*

L'azote activé se présente à la sortie de la décharge comme une luminescence jaune, intense, due à l'émission visible du système $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ de N_2; elle est désignée de façon courante sous le nom de luminescence de Lewis-Rayleigh ([88]). Celle-ci s'étend, sans diminution appréciable d'intensité, dans les canalisations de l'appareil, indiquant ainsi une désactivation de cinétique très longue. Son passage dans un piège à 78 °K est caractérisé par une augmentation importante de l'intensité lumineuse émise; à la sortie du piège, la luminescence disparaît complètement.

Des travaux expérimentaux nombreux ont été effectués sur ce gaz activé : études par spectroscopie, conductivité, effets thermiques...; ils ont conduit à l'élaboration d'un certain nombre de théories ([88, 89]). Parmi elles, il faut citer celles de :

H. S. Sponer ([90]) la plus ancienne mais la plus proche des processus admis actuellement, puisqu'elle donne un rôle prépondérant aux atomes d'azote.

G. Cario et J. Kaplan ([91]) qui proposent une excitation des molécules d'azote à l'état $^3\Pi_g$ par des atomes doublets d'azote $N(^2P)$.

S. K. Mitra ([92]) qui considère que l'azote actif est un plasma d'ions N_2^+ et d'électrons au sein duquel la réaction (VII, 2) se produit :

$$N_2^+ + e + N_2 \rightarrow N_2(^3\Pi_g) + N_2(^3\Sigma_u^+). \quad (VII,2)$$

Aucune des théories précédentes ne permet de rendre compte des caractéristiques spectroscopiques de cette luminescence jaune, d'autant que la présence d'atomes d'azote à leur état fondamental ^4S y a été mise en évidence expérimentalement grâce à la spectrométrie de masse ([93]) et à la résonance paramagnétique ([94]).

B. *Spectre de la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH.*

Avec un appareillage classique, seul le premier système positif $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ de N_2 est observé. Les bandes les plus intenses sont émises par les niveaux vibrationnels v' de l'état supérieur $B^3\Pi_g$: $v' = 12, 11, 10$. Par contre, aucune transition issue de niveaux v' égal ou supérieur à 13 n'est jamais observée.

Lorsque l'azote n'est pas soigneusement déshydraté, les bandes des systèmes β et γ de NO, dans l'ultraviolet, sont également apparentes. La présence de l'eau à l'état d'impureté ne semble pas affecter l'intensité ou la distribution spectrale de la postluminescence.

Des travaux récents ont permis de préciser ces spectres :

Dans l'ultraviolet du vide, l'émission du système de LYMAN-BIRGE — HOPFIELD ([95]) $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ de N_2 est observée. Dans ce cas, aucune bande de niveau vibrationnel de l'état excité $a^1\Pi_g$ supérieur à 6 n'est observée.

Dans la même région du spectre, des atomes excités d'azote à l'état ^2D ont été mis en évidence sous une très faible concentration ([96]).

Enfin, un nouveau système $B'^3\Sigma_u - B^3\Pi_g$ ([97]) dans le rouge, est présent, il est émis par les seuls niveaux vibrationnels v' de l'état $B'^3\Sigma_u$: $v' = 8, 7, 6$.

Ces bandes ont été longtemps confondues avec les bandes ayant comme origine les niveaux $v' = 6,4,2$ de $B^3\Pi_g$ dans le premier système positif de l'azote, mais leur présence ne semblait s'accorder avec aucune explication possible de la postluminescence de LEWIS-RAYLEIGH.

C. *Origine de la postluminescence.*

L'interprétation des processus de recombinaison des atomes d'azote dans l'azote actif a été donnée ([75, 98, 99]) à une époque où la seule émission du premier système $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$, avec une répartition particulière, non thermique, (niveaux $v' = 12$, 11 et 10 prédominants) était connue. L'observation ultérieure d'autres systèmes de bandes présentant des anomalies analogues a permis une confirmation du mécanisme proposé.

La durée de vie du rayonnement qui caractérise cette postluminescence de LEWIS-RAYLEIGH est très longue, comparée au temps nécessaire à une molécule $N_2(^3\Pi_g)$ pour rayonner ($\sim 10^{-8}$ s.) et retomber à un niveau vibrationnel de l'état électronique inférieur $A^3\Sigma_u^+$; cela implique que le processus réactionnel dont résulte la formation du radical $N_2(B^3\Pi_g)$ s'effectue dans la postluminescence.

Pour justifier ce qui précède et expliquer également les anomalies de structure vibrationnelle — qui laissent penser à une préassociation ([53]) — on admet que l'origine de toutes les réactions dans la postluminescence de LEWIS-RAYLEIGH est la recombinaison — de cinétique lente — des atomes d'azote à leur état fondamental ^4S.

Ces atomes possèdent la configuration électronique :

$$^4S \quad 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z,$$

les 3 électrons célibataires p ayant des spins parallèles, les atomes pourront former une molécule N_2 de quatre façons différentes, en mettant en commun 6, 4, 2 ou 0 électrons, formant des molécules $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$ (cf. fig. 40). Quelle que soit la stabilité

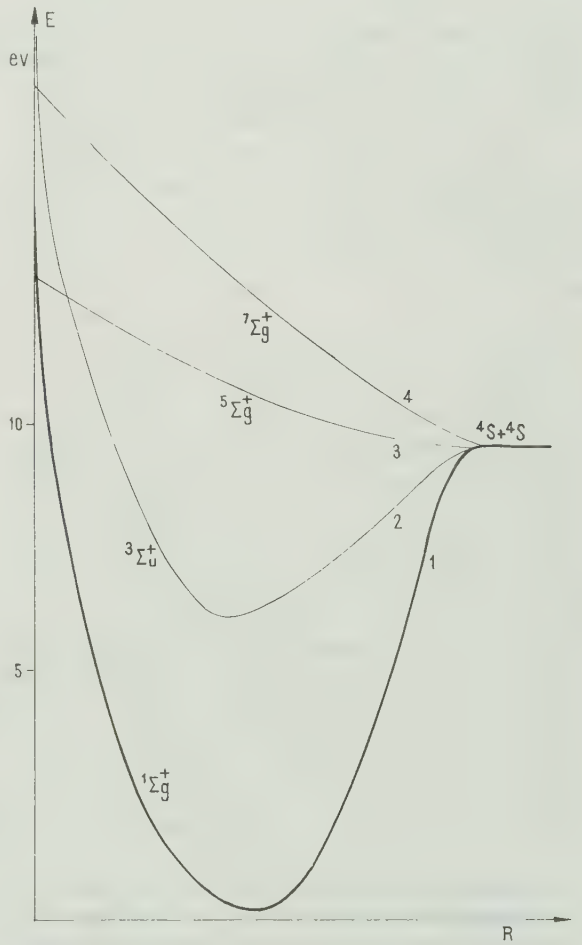


Fig. 40. — États électroniques de la molécule N_2 obtenus théoriquement à partir de deux atomes d'azote à l'état fondamental ^4S.

des états électroniques, les molécules formées se redissocient au bout d'une vibration, s'il ne se produit pas entre temps un choc avec un troisième corps (molécule capable de recevoir l'énergie excédentaire).

Dans le cas des molécules $^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^+$ on aura des recombinaisons du type :

$$N(^4S) + N(^4S) \rightarrow N_2(^3\Sigma_u^+)^* \text{ (énergie excédentaire),}$$
$$N_2(^3\Sigma_u^+)^* + M \rightarrow N_2(^3\Sigma_u^+) + M \text{ (énergie excédentaire).}$$

Lorsque la molécule est formée à l'état $^7\Sigma_u^+$ la multiplicité élevée de cet état ne permet aucune stabilisation de la molécule à un état singulet ou triplet qui constituerait une transition totalement interdite ([53]); une telle transition est par contre possible avec la molécule $^5\Sigma_g^+$ dont le caractère métastable ou très instable ([100]) n'est pas prouvé de façon certaine. Cette configuration électronique ne donne pas lieu, par suite, à des transitions avec émission lumineuse discrète vers un autre état énergétiquement inférieur de la molécule N_2. La courbe d'énergie potentielle de cette molécule $N_2(^5\Sigma_g^+)$ sans minimum marqué recoupe (cf. figure 41) celles des molécules stables :

— $B^3\Pi_g$ entre le 12e et 13e niveau vibrationnel.
— $B'^3\Sigma_u$ entre le 8e et le 9e niveau et $a^1\Pi_g$ entre le 6e et le 7e niveau.

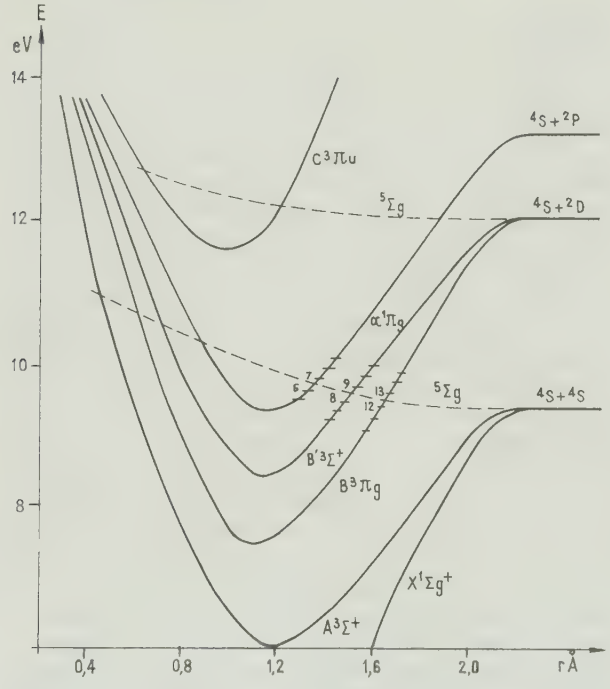


Fig. 41. — Courbes d'énergie potentielle de la molécule N_2.

A la faveur d'une collision, la molécule $N_2(^5\Sigma_g^+)$ pourra donner une transition sans rayonnement vers les configurations électroniques excitées mais stables ($B^3\Pi_g$ — $B'^3\Sigma_u$ et $a^1\Pi_g$). Dans le dernier cas ($a^1\Pi_g$) le troisième corps doit être une molécule d'azote à l'état fondamental singulet $X^1\Sigma_g^+$:

$$N_2(^5\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(a^1\Pi_g). \quad \text{(VII,4)}$$

C'est le seul cas où la formation d'un état singulet à partir d'un état quintuplet n'enfreindra pas de façon flagrante les lois de sélection.

Dans ces conditions, les réactions de l'azote actif peuvent être décrites dans le schéma ci-dessous :

$$N(^4S) + N(^4S) \begin{cases} \rightarrow N_2^*(X^1\Sigma_g^+) + M \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + M \\ \rightarrow N_2^*(A^3\Sigma_u^+) + M \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + M \\ \rightarrow N_2^*(^5\Sigma_g^+) \end{cases} \quad \text{(VII,5)}$$

$$N_2(^5\Sigma_g^+) + M \xrightarrow{\text{Transition sans rayonnement}} \begin{cases} N_2(B^3\Pi_g) & v' = 12, 11, 10 \\ N_2(B'^3\Sigma_u^-) & v' = 8,7 \\ N_2(a^1\Pi_g) & v' = 6,5. \end{cases}$$

Les émissions moléculaires, telles qu'elles sont observées dans la postluminescence de Lewis-Rayleigh, avec une structure vibrationnelle anormale, peuvent ainsi s'expliquer par un mécanisme de prédissociation inverse ou préassociation; conformément aux observations expérimentales, il conduit en effet à une population importante des molécules :

$B^3\Pi_g$	dans leurs 12e et 11e	niveaux vibrationnels
$B'^3\Sigma_u^+$	dans leurs 8e et 7e	— —
$a^1\Pi_g$	dans leurs 6e et 5e	— —

ainsi qu'à l'absence totale des 13e, 9e et 7e niveaux respectifs de chacune de ces molécules. L'origine des atomes excités d'azote, observés sous une très faible concentration, peut être trouvée dans les collisions de seconde espèce entre des molécules excitées d'azote dans un état triplet et l'atome à son état fondamental ^4S :

$$N_2(^3\Sigma_u^+) + N(^4S) \rightarrow N(^2P) + N_2(^1\Sigma_g^+) \quad \text{(VII,6)}$$
$$N_2(^3\Pi_u) + N(^4S) \rightarrow N(^2D) + N_2(^1\Sigma_g^+). \quad \text{(VII,7)}$$

La formation de ces atomes excités serait alors d'autant plus importante que la fréquence de collision serait grande. C'est effectivement ce que l'on observe à des pressions élevées ou à la température de l'azote liquide; dans ce dernier cas ([101]), l'émission du second système positif de l'azote avec une excitation sélective du 4e niveau de l'état supérieur $C^3\Pi_u$ caractérise une préassociation à partir de la réaction :

$$N(^4S) + N(^2D) \rightarrow N_2(^5\Sigma_g^+) \quad \text{(VII,8)}$$

et

$$N_2(^5\Sigma_g^+) + M \rightarrow N_2(C^3\Pi_u)_{v'=4}. \quad \text{(VII,9)}$$

D. *Origine de l'activité de l'azote de LEWIS-RAYLEIGH.*

Atomes d'azote $N(^4S)$: Leur cinétique de recombinaison est longue et leur caractère de triradicaux (3 électrons *p* célibataires) leur assure une réactivité importante : il est définitivement établi qu'ils constituent l'espèce active prépondérante de l'azote activé dans une décharge électrique, et même sui-

vant R. A. Young et K. C. Clark ([102]) l'espèce unique.

Molécules excitées d'azote.

Le problème de leur réactivité est très discuté. A priori, ces molécules sont des vecteurs d'énergies électronique et vibrationnelle et sont donc capables de donner des réactions; cependant, leur vie est d'ordinaire très courte et leur concentration est trop faible pour qu'elles puissent donner lieu à un effet chimique : seules celles dont le passage à un état inférieur nécessite une transition interdite auront un rôle réactif. C'est le cas de N_2 $A^3\Sigma_u^+$ — transition triplet → singulet : $^3\Sigma_u^+ - {}^1\Sigma_g^+$ — dont la durée de vie a été mesurée et est de l'ordre de 10^{-1} s à 1 s ([27]), auquel nous pouvons ajouter le cas de la molécule $N_2(a^1\Pi_g)$ — transition $g \rightarrow g$:

$$a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+.$$

Certains auteurs ont aussi invoqué la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ à son état fondamental vibrationnellement excité ([103]). Les autres espèces sont en concentration trop faible pour avoir un effet chimique appréciable, mais peuvent être responsables des excitations électroniques caractérisées en spectroscopie d'émission : c'est particulièrement le cas pour $N_2(^5\Sigma_g^+)$ et $N_2(^3\Pi_g)$.

II. — Résultats expérimentaux.

Le rayonnement résultant du mélange de l'azote actif avec l'hydrogène atomique — à la sortie des tubes à décharge — sera analysé. Nous nous intéresserons ensuite aux phénomènes consécutifs au passage du mélange gazeux à la sortie de la chambre à réaction, au travers d'un piège maintenu à 77 °K, température de l'azote liquide. Dans ces deux domaines d'investigation, l'effet de l'irradiation du mélange par un faisceau de lumière ultraviolette sera également envisagé. Enfin les résultats précédents seront complétés par l'observation de phénomènes identiques en substituant à l'hydrogène atomique le gaz résultant de l'activation de l'ammoniac dans la décharge électrique.

A. *Résultats obtenus sans irradiation du mélange réactionnel en lumière ultraviolette.*

Les expériences ont été réalisées avec un débit d'hydrogène égal à environ le double de celui de l'azote; la pression totale dans l'appareil est fixée à 1 millibar.

1) *Observations générales.*

Dans la chambre à réaction, aucun phénomène visible intense ne peut être décelé.

Dans le piège, par contre, une luminescence bleue, lente à apparaître, est observée; son intensité sensible au rapport des débits des deux gaz, semble favorisée par un excès d'azote. Cette luminescence subsiste lorsque la décharge dans l'hydrogène est coupée, mais disparaît instantanément avec la suppression de la décharge dans l'azote. Si l'on rétablit cette décharge au bout d'un certain laps de temps, la luminescence réapparaît instantanément. Il apparaît donc qu'elle soit liée à l'action de l'azote atomique sur les produits restés gelés dans le piège.

L'analyse chimique de ce produit, — après réchauffement et dissolution dans l'eau — permet d'y caractériser la formation :

— d'ammoniac NH_3;

— d'hydrazine N_2H_4, en faible quantité par rapport à NH_3.

Il faut noter l'absence totale de l'ion N_3^-.

2) *Observations spectroscopiques.*

Le spectre de la réaction de l'azote actif avec l'hydrogène atomique (fig. 42) est caractérisé par la présence :

a) du premier système positif de la molécule N_2 : $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$;

b) du deuxième système positif de cette même molécule N_2 : $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$;

c) du système $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ du radical NH dont on n'observe nettement que la transition 0,0; la présence, probable, de la transition 1,1 ne peut être affirmée avec certitude car cette bande disparaît sous l'émission 0,0 du deuxième système positif de l'azote.

L'intensité du premier système positif de l'azote est légèrement supérieure à celle des deux autres systèmes mis en évidence.

Il convient de noter l'absence de bandes de N_2^+, premier système négatif de l'azote, et des raies atomiques caractérisant la présence d'états excités d'atomes d'azote ou d'hydrogène.

Dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques à celles utilisées précédemment, nous avons en outre réalisé les observations complémentaires suivantes :

α) Hydrogène atomique sur azote non activé : aucune émission n'est mise spectroscopiquement en évidence; dans le piège, il n'y a ni luminescence ni formation d'ammoniac.

β) Azote activé seul ou en présence d'hydrogène moléculaire : l'émission du premier système positif de l'azote correspondant à la postluminescence de Lewis-Rayleigh est seule observée. Il est important de souligner que le second système positif n'est pas enregistré : il aurait eu pour origine la lumière diffusée par le dard ou la décharge. Dans le piège apparaît

la luminescence jaune caractéristique. On ne peut mettre en évidence la moindre trace d'ammoniac.

La luminescence bleue observée dans le piège lors de l'étude de la réaction de l'azote actif avec l'hydrogène atomique est caractérisée par un fond continu compris entre 3 800 Å et 6 000 Å : il présente trois maxima d'intensité vers 3 800 Å, 4 800 Å et 5 300 Å (fig. 42). Un phénomène identique est observé pour le passage des produits de la décharge dans le mélange $N_2 + H_2$ ([99]) ou de la réaction de l'hydrogène atomique sur HN_3 ou N_2H_4 ([104]) à travers un piège à azote liquide.

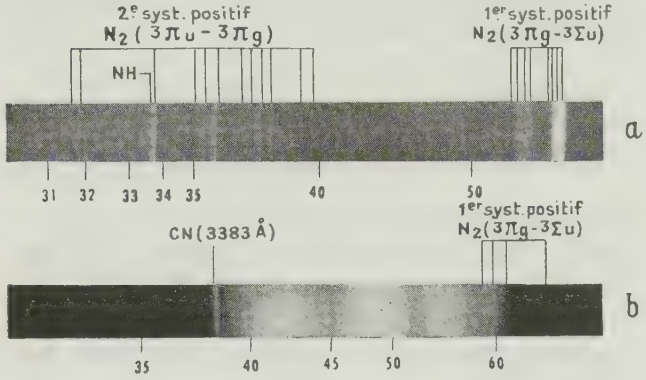


Fig. 42.

a) Spectre d'émission de la réaction N + H dans la chambre à réaction.

b) Spectre de la postluminescence de N + H à la température de l'azote liquide.

B. *Irradiation du mélange réactionnel à la lumière ultraviolette.*

Sans modifier les conditions expérimentales précédentes d'observation spectroscopique, le centre de la chambre à réaction est soumis à un intense faisceau de lumière ultraviolette, perpendiculaire à l'axe du spectrographe. Il en résulte une disparition intégrale de toutes les émissions moléculaires *a*, *b*, *c*, signalées précédemment. Le spectre ne présente plus que les raies du mercure, dues à des réflexions ou à des diffusions parasites de la lumière issue de la lampe à vapeur de mercure.

Dans le piège, on observe dès le début de l'illumination, un renforcement intense et brutal de la luminescence bleue dont les caractéristiques générales demeurent inchangées. La formation finale d'ammoniac peut toujours être mise en évidence au réchauffement, même lorsque l'illumination est effectuée d'une manière continue, c'est-à-dire établie avant la réalisation du mélange, pour n'être supprimée qu'en fin de manipulation.

Enfin, aucun phénomène particulier ne peut être mis en évidence par action de la lumière U.V. sur le mélange non activé ou par activation de l'un des deux gaz seulement.

C. *Réaction de l'azote actif avec les produits de la dissociation de l'ammoniac dans la décharge électrique.*

1) *Observations générales.*

La réaction est effectuée avec des débits sensiblement égaux de N_2 et NH_3. La pression totale du mélange est de l'ordre de 2 millibars.

Dans la chambre à réaction n'apparaît aucune luminescence intense. Dans le piège, on observe la luminescence bleue habituelle, au sujet de laquelle les deux expériences complémentaires suivantes sont effectuées :

a) action de l'azote atomique sur l'ammoniac préalablement gelé dans le piège : une luminescence ne prend naissance que de façon très capricieuse; dans certains cas aucune émission n'est visible même après quinze minutes d'attente.

Dans des conditions identiques, R. W. Lunt et J. E. Mills ([105]) n'ont pas signalé ce phénomène dont l'existence est confirmée, dans les mêmes conditions de non reproductibilité que les nôtres, par E. R. Zabolotny et H. Gesser ([106]).

b) action de l'azote atomique sur l'ammoniac non dissocié : après cette flamme atomique ordinaire, la luminescence bleue apparaît toujours très rapidement.

2) *Observations spectroscopiques.*

Le spectre est caractérisé;

a) par la présence du second système positif de l'azote $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ et du système triplet $^3\Pi - ^3\Sigma^-$ de NH.

b) par l'affaiblissement très important du premier système positif $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ de l'azote;

c) par l'absence quasi totale des bandes α de l'ammoniac caractérisant l'émission de NH_2.

III. — Interprétations théoriques.

A. *Phénomènes observés spectroscopiquement dans la chambre à réaction.*

Deux résultats semblent particulièrement inattendus :

1) *l'observation du système triplet de* NH, *c'est-à-dire la formation de* NH *à son état excité* $^3\Pi$:

Si l'on en juge par la faible étendue des structures vibrationnelle et rotationnelle observées dans les émissions résultant de la réaction, la température atteinte est très basse; il faut donc exclure l'hypothèse d'une excitation purement thermique du radical NH($^3\Pi$).

La formation de ce radical est alors surprenante : Hors de la décharge électrique, les atomes H et N

TABLEAU IX

		1er syst. positif	2e syst. positif	1er syst. nég.	NH
N_2 pur	Décharge N_2 pur	intense	intense	intense	—
	Dard de l'azote	moyen	moyen	moyen	faible
	Postluminescence de Lewis-Rayleigh	moyen	—	—	—
Réaction N + H		moyen	moyen	—	moyen

sont dans leurs états fondamentaux H(^{2}S) et N(^{4}S); en vertu des règles de corrélation entre états atomiques et moléculaires ([53]), ils ne peuvent conduire normalement qu'à la formation d'une molécule NH dans son état $^3\Sigma^-$ fondamental.

2) *l'émission du deuxième système positif de l'azote.*

Nos observations complémentaires sur l'azote actif, en présence ou non d'hydrogène moléculaire, montrent bien que nos enregistrements spectroscopiques sont faits dans le domaine de la postluminescence classique de Lewis-Rayleigh, d'où le caractère particulièrement insolite de l'émission du second système positif de N_2 qu'il aurait été tentant d'attribuer à une diffusion de cette émission à partir d'une autre zone (cf. tableau IX). Malgré son énergie d'excitation élevée, cette émission semble pouvoir prendre naissance, au sein de la luminescence de Lewis-Rayleigh par un processus lié à la seule présence de *l'hydrogène atomique.*

L'absence de réaction (NH_3 absent) et d'émissions caractéristiques de NH($^3\Pi$) et $N_2(^3\Pi_u)$ dans les mélanges où un seul des deux gaz N_2 ou H_2 est soumis à la décharge électrique, semble indiquer que la formation de ces deux molécules résulte de réactions entre espèces actives (atomes ou molécules excités) plutôt que de mécanismes faisant intervenir l'un de ces deux gaz N_2 ou H_2 non dissocié et dans son état fondamental.

Deux possibilités ont été proposées pour interpréter les phénomènes spectroscopiques : la première est fondée sur des recombinaisons d'atomes à leur état fondamental ([75]), faisant intervenir les règles de corrélations de Wigner-Witmer ([53]), la seconde sur des résonances avec des molécules excitées. d'azote pour NH ou de NH pour N_2. Cette deuxième hypothèse a été suggérée postérieurement à nos travaux par G. G. Mannella ([107]).

1re *hypothèse* : Les premières réactions interviennent entre les atomes N(^{4}S) et H(^{2}S), dans leur état fondamental, présents dans le mélange à la sortie du tube à décharge, en même temps que des recombinaisons de molécules dissociées.

$$H(^2S) + H(^2S) \rightarrow H_2(^1\Sigma_g^+) \text{ état fondamental} \qquad (VII,10)$$

$$N(^4S) + N(^4S) \rightarrow \begin{cases} N_2(^1\Sigma_g^+) \\ N_2(^3\Sigma_u^+) \\ N_2(^5\Sigma_g^+) \end{cases} \qquad (VII,11)$$

(cf. la formation de la luminescence de Lewis-Rayleigh).

Les espèces atomiques N(^{4}S) et H(^{2}S), conformément aux règles de corrélations entre états atomiques et moléculaires, peuvent conduire soit au radical NH dans son état fondamental suivant :

$$N(^4S) + H(^2S) \rightarrow NH(^3\Sigma^-) \qquad (VII,12)$$

soit en partie à ce même radical dans un état excité instable suivant :

$$N(^4S) + H(^2S) \rightarrow NH(^5\Sigma) \qquad (VII,12\ bis)$$

état dont l'existence a été prévue théoriquement ([108]).

La courbe d'énergie potentielle de cette molécule NH($^5\Sigma$) rencontre celle de la molécule à configuration électronique stable NH($^3\Pi$) à un niveau vibrationnel élevé (cf. fig. 43). A la faveur d'une collision, une transition sans rayonnement peut par suite prendre naissance à ce point d'intersection et conduire à la réaction :

$$NH(^5\Sigma) + M \xrightarrow[\text{rayonnement}]{\text{Transition sans}} NH(^3\Pi)_{v\ \text{élevé}}. \qquad (VII,13)$$

D'après le principe de Frank-Condon ([53]), la molécule NH($^3\Pi$) devrait donc donner lieu à des bandes du système $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ de NH correspondant à des niveaux d'énergie vibrationnelle élevée de l'état $^3\Pi$, bandes qui n'ont jamais été mises en évidence puisqu'on n'a pas réussi à exciter jusqu'ici le radical NH($^3\Pi$) au-dessus de son troisième niveau vibrationnel ([51, 52]). En réalité, on n'observe au contraire, au cours des réactions entre l'hydrogène et l'azote actifs que les niveaux les plus bas de la transition triplet de NH, c'est-à-dire la bande 0,0 et peut-être la bande 1,1.

Il est alors possible que la molécule NH($^3\Pi$), au niveau élevé où elle se trouve, subisse de fortes perturbations du fait de la proximité d'un nombre important de courbes d'énergie potentielle d'états stables ou instables (cf fig. 43) et se trouve ainsi dans un état métastable; elle aurait alors tendance à se redissocier mais pourrait également se stabiliser par collisions en cédant une partie de son énergie vibrationnelle, retournant ainsi à un niveau plus faible. En particulier, dans le milieu réactionnel considéré ici, elle pourrait avoir tendance à céder une partie de son énergie vibrationnelle à la molécule $N_2(B^3\Pi_g)$, elle-même à un niveau vibrationnel élevé, par l'intermédiaire d'un complexe activé

$$NH(^3\Pi)_{v'\ \text{élevé}} + N_2(^3\Pi_g)_{v''\ \text{élevé}} \rightarrow \underset{\substack{\text{complexe activé} \\ \text{instable}}}{[N_2NH]} \qquad (VII,14)$$

soit

$$NH(^5\Sigma) + N_2(^3\Pi_g)_{v' \text{ élevé}} \rightarrow [N_2NH] \quad (VII,14\ bis)$$

soit

$$NH(^5\Sigma) + N_2(^5\Sigma_g^+) \rightarrow [N_2NH] \quad (VII,14\ ter)$$

ce complexe activé se décomposant pour donner par la suite :

$$[N_2H] \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + NH(^3\Pi)_{v' \text{ faible}}. \quad (VII,15)$$

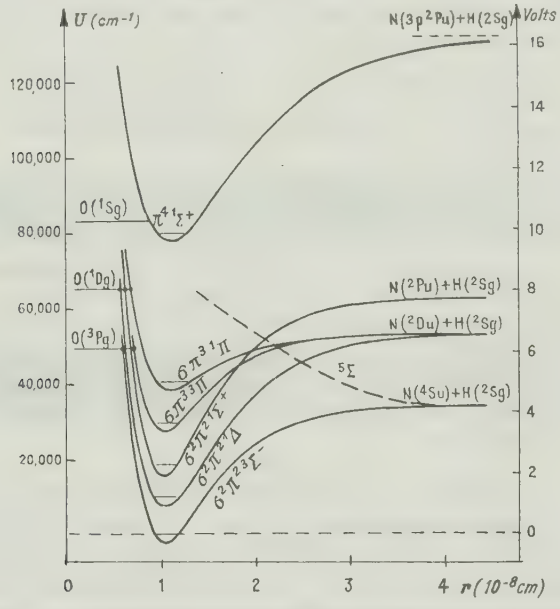


Fig. 43. — Courbes d'énergie potentielle de la molécule NH.

Énergétiquement, cette dernière réaction est possible; la désactivation de $NH(^3\Pi)_{v' \text{ élevé}}$ est de l'ordre de l'énergie de dissociation de la molécule $NH(^3\Pi)$, c'est-à-dire qu'elle peut fournir environ 2 eV ([12]) alors que 1,5 eV suffisent pour exciter la molécule $N_2(B^3\Pi_g)_{v''=11}$ à son état électronique supérieur ($C^3\Pi$).

2e *hypothèse* : Dans ce cas, seule est considérée la molécule $NH(^3\Sigma^-)$ formée à son état fondamental d'après la réaction (VII, 12).

L'excitation de NH aurait lieu par échange d'énergie électronique avec une molécule excitée d'azote suivant :

$$N_2(B^3\Pi)_{v=12} + NH(X^3\Sigma^-) \rightarrow NH(A^3\Pi)_{v=0,1} + N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v=0}. \quad (VII,16)$$

D'un point de vue énergétique, il faut environ 3,5 eV pour exciter la molécule NH à l'état $^3\Pi$, la désactivation de l'azote $B^3\Pi_g$ excité au 12e niveau vibrationnel peut fournir 3,6 eV.

Une autre réaction du même type est suggérée pour l'excitation de NH à partir d'une collision avec des molécules $A^3\Sigma_u^+$ présentes sous une concentration relativement élevée ([107])

$$N_2(A^3\Sigma_u^+) + NH(X^3\Sigma^-) \rightarrow N_2(^1\Sigma_g^+) + NH(^3\Pi) \quad (VII,17)$$

réaction qui ne respecte pas la règle de conservation des spins.

Cette hypothèse pose un problème difficile pour expliquer l'excitation du second système positif de l'azote : la molécule $N_2(C^3\Pi)$ est normalement absente dans cette région et $NH(^3\Pi)$ est alors la seule molécule excitée capable d'en être à l'origine. Elle réagirait sur $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, vibrationnellement excitée aux états $v = 7,8$ obtenue par désactivation de $N_2(B^3\Pi)_{v'=12}$ d'après :

$$N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v'=7,8} + NH(A^3\Pi)_{v'=0,1} \rightarrow NH(X^3\Sigma^-) + N_2(C^3\Pi)_{v'=0,1} \quad (VII,18)$$

énergiquement neutre.

Dans la première hypothèse, le point le plus délicat réside dans la préassociation de NH à partir d'un état $^5\Sigma_g^+$: on peut se demander si une molécule aussi instable, dans laquelle aucune liaison électronique n'est formée, aura une durée de vie suffisamment longue pour être impliquée dans une collision stabilisatrice. En fait, le cas est bien connu, ce sont les complexes formés par collision entre des molécules stables et des atomes N(4S) dont l'existence a été démontrée par C. A. Winkler et ses collaborateurs (cf. Chap. suivant).

Des réactions de résonance électronique, telles que (VII, 16), se produisent certainement en présence des différentes formes d'azote excité; dans la luminescence de Lewis Rayleigh, cette réaction a une importance réduite du fait de la durée de vie du radical $N_2(B^3\Pi_u)$ égale à $4,5.10^{-8}$ s ([109]).

La probabilité de la réaction (VII, 18) résultant de la collision de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ avec $NH(^3\Pi)$ dont la vie est de l'ordre de 5.10^{-7} s ([110]) est également minime.

La possibilité de collision est plus grande dans les états métastables qui ne peuvent évoluer d'une façon ou d'une autre avant la réalisation d'un choc avec une autre particule.

En conclusion, il apparaît que le second mécanisme proposé joue un rôle secondaire par rapport au premier, dans la formation du radical NH, celui-ci étant d'autre part seul responsable du second système positif de l'azote.

B. *Mécanisme d'excitation du radical NH.*

Les considérations précédentes, et particulièrement la première hypothèse, permettent de prévoir l'émission du second système positif de N_2, chaque fois que dans une flamme interviendront en même temps soit l'azote et l'hydrogène atomiques, soit le radical NH fortement excité. Ceci est effectivement le cas dans les flammes atomiques de l'azote avec l'acide azothydrique ([58]).

La diminution d'intensité du système $^3\Pi_g - {}^3\Sigma_u^+$ de l'azote, lorsque l'hydrogène est remplacé par NH_3 pour être dissocié dans la seconde décharge électrique, est explicable par l'augmentation importante du nombre de radicaux NH à leur état fondamental; il n'est pas interdit de penser qu'il se produit une quantité plus importante de réactions d'excitation de NH qui — surtout dans le cas de la première hypothèse, mais aussi dans le cas de la seconde — doivent conduire normalement à une plus grande intensité relative : deuxième système positif de N_2/premier système positif de N_2.

Dans les flammes atomiques de l'azote sur les hydrocarbures, leurs dérivés chlorés ou aminés ([69], [73]), l'observation de faibles traces du second système positif de l'azote — et de bandes de NH dans la flamme de CCl_4 — s'explique par l'impureté du produit utilisé et ne peut être une objection à la validitié des mécanismes postulés ([72]).

Dans toutes ces flammes, l'émission du système triplet de NH est accompagnée de celle plus faible du système singulet $^1\Pi - {}^1\Delta$ de cette même molécule. Cette émission apparaît dans le dard de l'azote actif contenant des impuretés hydrogénées : la formation d'une molécule NH à partir de $N(^4S)$ et $H(^2S)$ ne peut conduire, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, qu'à une molécule à l'état triplet fondamental $^3\Sigma^-$, ou à un état quintuplet $^5\Sigma_g^+$ au sujet duquel les règles de sélection, relatives à la prédissociation, laissent prévoir une probabilité très faible de se stabiliser à un état singulet.

Dans ce cas, il est très probable que l'excitation a lieu par résonance avec une molécule d'azote excitée électroniquement. D'après le principe de la conservation du spin, cette molécule devra être dans un état singulet. Il existe dans l'azote actif des molécules $N_2(a^1\Pi_g)$ dont la durée de vie a été mesurée et est de l'ordre de 10^{-3} s., c'est-à-dire suffisamment longue pour qu'il en existe une concentration appréciable dans le milieu réactionnel : la réaction responsable de l'excitation de NH à un niveau $^1\Pi$ serait alors :

$$N_2(a^1\Pi_g) + NH(^3\Sigma^-) \rightarrow NH(^1\Pi) + N_2(^1\Sigma_g). \quad \text{(VII,19)}$$

C. *Phénomènes observés au contact d'une paroi froide à la température de l'azote liquide.*

1) *Origine des produits formés* : l'analyse chimique des produits gelés dans le piège, après leur réchauffement, montre la présence d'ammoniac accompagné d'une faible quantité d'hydrazine.

L'origine de l'ammoniac peut être attribuée à la réaction :

$$NH + H_2 \rightarrow NH_3 \quad \text{(VII,20)}$$

ou encore au processus :

$$NH + H \rightarrow NH_2. \quad \text{(VII,21)}$$

NH_2 non excité puisque les bandes α de l'ammoniac ne sont pas observées

suivi de :

$$NH_2 + H \rightarrow NH_3. \quad \text{(VII,21 } bis\text{)}$$

La formation d'hydrazine pourrait provenir de la réaction :

$$NH_3 + NH \rightarrow N_2H_4 \quad \text{(VII,22)}$$

de préférence à :

$$NH_2 + NH_2 \rightarrow N_2H_4 \quad \text{(VII,23)}$$

car cette dernière réaction implique une probabilité élevée pour (VII, 21), par rapport à (VII, 20), ce qui ne semble pas être le cas.

2) *Origine de la luminescence bleue.*

Par sa couleur et ses caractéristiques spectroscopiques (fond continu), on peut admettre que l'émetteur responsable de cette flamme bleue produite à basse température est le même dans les différentes conditions où elle apparaît :

a) Réactions de l'azote actif

— sur l'hydrogène atomique ([75]);
— sur les produits de dissociation de l'ammoniac dans la décharge électrique ([111]);
— sur l'ammoniac non dissocié (flamme atomique) ([111]).

b) Réactions de l'hydrogène atomique :

— sur l'acide azothydrique et l'hydrazine ([104]);
— sur les produits de la dissociation électrique du mélange $N_2 + H_2$ ([99]);
— sur les produits de la dissociation de l'ammoniac ([105]).

c) Difficilement et après un laps de temps variable, en faisant agir l'azote activé sur l'ammoniac gelé dans un piège. Cette période d'induction semble fortement influencée par l'état de la surface dans cette réaction : gaz activé sur solide ([106]).

Tous ces phénomènes mettent à la fois en jeu l'azote et l'hydrogène, et généralement plus d'hydrogène que d'azote; ils conduisent toujours d'autre part à une formation importante d'ammoniac lorsque ce dernier n'est pas présent comme produit initial.

Ces considérations jointes aux résultats expérimentaux de la présente étude permettent de préciser quelques caractéristiques générales du comportement de la substance « X » présente dans le piège et responsable de l'apparition de la luminescence bleue : il apparait ainsi que cette substance

a) est composée uniquement d'azote et d'hydrogène, ce dernier étant, en outre, en très net excès sur l'azote : nos expériences sur le mélange azote activé + hydrogène atomique ont été réalisées avec un débit d'hydrogène environ double de celui de l'azote et vraisemblablement, dans les conditions d'excitation utilisées, à partir de concentrations en hydrogène atomique bien supérieures au double de celles en azote atomique; par ailleurs, cette luminescence bleue apparaît dans le cas de la flamme : hydrogène atomique/acide azothydrique mais non dans le cas de la flamme : azote atomique/acide azothydrique. Elle a été observée à partir de la dissociation électrique de l'ammoniac NH_3 ([54]), mais n'a jamais été mise en évidence dans celle de l'acide azothydrique HN_3.

b) est stable à la température de l'azote liquide : nous avons en effet montré que la luminescence bleue peut réapparaître immédiatement, après arrêt prolongé des deux décharges, en rétablissant la décharge dans l'azote seul

c) est formée par action de l'azote atomique sur NH_3 en phase gazeuse ou en phase solide, cette dernière réaction hétérogène semblant très capricieuse quant à sa période d'induction qui paraît, *a priori*, très dépendante de l'état de la surface du produit gelé;

d) conduit toujours par réchauffement à la température ambiante à une formation importante d'ammoniac, en l'absence presque complète de tout autre composé, et en particulier de l'ion N_3^-;

e) ne peut prendre naissance à la température de l'azote liquide simultanément au « corps bleu de Rice » ([88]), lui aussi caractérisé par la présence d'azote et d'hydrogène. Ce composé peut en effet être obtenu par refroidissement des produits résultant de la dissociation thermique ou électrique de l'acide azothydrique; il a récemment été observé ([54]) à partir de la réaction entre HN_3 et azote activé. Dans aucune de ces dernières conditions expérimentales la luminescence bleue n'a pu être enregistrée. Ce corps bleu est un polymère du radical NH — vraisemblablement $(NH)_4$ — par réchauffement, il donne un corps blanc : l'azoture d'ammonium NH_4N_3;

f) ne peut donner naissance à la luminescence bleue que sous l'influence excitatrice d'un gaz activé, et plus particulièrement de l'azote actif; nos observations expérimentales précédentes le mettent clairement en évidence.

A l'appui de ces caractéristiques expérimentales, il semble difficile de proposer pour l'origine de cette postluminescence continue des réactions de recombinaison ([78]) d'atomes d'hydrogène produits dans la décomposition d'un « complexe » :

$$[N — NH] \rightarrow N_2^* + H. \qquad (VII,24)$$

D'une part, cette hypothèse ne justifie pas la production d'ammoniac, et d'autre part la recombinaison des atomes d'hydrogène seuls, à la température de 77 °K, devrait alors entraîner le même phénomène lumineux. De plus, cette réaction (VII, 24) a été postulée pour expliquer l'apparition du second système positif de l'azote simultanément au fond continu : or, il est établi expérimentalement et expliqué d'après les réactions (VII, 8) et (VII, 9) que cette dernière émission a comme origine l'azote atomique seul.

Dans un même ordre d'idée, il n'est pas possible de rendre le radical NH responsable de cette émission continue; cette molécule aurait en effet tendance à donner le « corps bleu de Rice » et à permettre, au réchauffement, de mettre en évidence l'ion N_3^-.

La participation du radical NH_2 ne peut guère être envisagée non plus; la présence de ce radical en quantité notable conduirait certainement à une proportion plus importante d'hydrazine dans les produits gelés.

Il semble par contre raisonnable d'attribuer à la substance « X » la composition globale de l'ammoniac; cette dernière hypothèse implique pour l'émetteur une structure interne différente de celle de la molécule NH_3 à la température de l'azote liquide : la flamme bleue n'apparaît pas immédiatement par action de l'azote activé sur NH_3 solide, mais semble nécessiter une activation préalable de cette molécule NH_3.

Dans ces conditions, il est possible que la réaction :

$$NH(^3\Sigma^-) + H_2(^1\Sigma_g^+) \rightarrow NH_3^* \text{ (état triplet)} \qquad (VII,25)$$

donne une molécule métastable, stabilisée à 77 °K.

L'action de l'azote atomique sur ce produit s'expliquerait par une excitation de cette molécule NH_3 (triplet métastable) qui, par un retour à son état initial, émet le spectre continu :

$$NH_3^* + N + N \text{ (ou } N_2^*) \rightarrow [NH_3] + N_2 \qquad (VII,26)$$

$[NH_3]$ molécule instable même à basse température, de structure $[NH — H_2]$ suivie de :

$$[NH_3] \rightarrow NH_3^* + h\nu \text{ (luminescence bleue).} \qquad (VII,27)$$

Le renforcement considérable de cette luminescence, mis en évidence en présence de l'illumination U.V., paraît être justifié par le fait que dans ces conditions la concentration en azote actif du mélange gazeux arrivant dans le piège est plus importante.

Dans le cas de la flamme atomique azote actif/NH_3 gazeux ou NH_3 solide, la formation de NH_3^* se produit par :

$$NH_3 \text{ (singulet fondamental)} + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow NH_3^* \text{ (triplet)} + N_2(X^1\Sigma_g^+). \qquad (VII,28)$$

Il est intéressant de remarquer que la réaction de $N_2(^3\Sigma_u^+)$ sur NH_3 a été souvent postulée comme

réaction initiale de la décomposition de NH_3 par l'azote activé ([112]). L'hypothèse de la formation intermédiaire d'un état triplet de l'ammoniac permet de préciser ce dernier point : l'azote actif n'a pas d'action sur NH_3 à l'état singulet mais peut réagir sur cette même molécule à l'état triplet.

Dans un récent travail, K. Beyer, K. H. Becker et K. H. Welge ([113]) ont montré que la photodissociation par l'ultraviolet du vide (1 470 Å) de NH_3 entraînait l'émission d'une fluorescence constituée uniquement par le système $^1\Pi - {}^1\Delta$ de NH.

$$NH_3 + h\nu \rightarrow NH(^1\Pi)_{v=0} + H_2 \qquad (VII,29)$$

alors que la même expérience sur l'hydrazine est suivie par l'émission du système $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ de NH.

Cette observation constitue une confirmation pour notre hypothèse. La réaction :

$$NH\ (triplet) + H_2 \rightarrow NH_3\ (triplet)$$

conduit à une molécule excitée alors que dans sa configuration stable l'ammoniac devra être obtenu par :

$$NH\ (singulet) + H_2 \rightarrow NH_3\ (singulet\ stable). \qquad (VII,30)$$

CHAPITRE VIII

RÉACTIONS DE L'AZOTE ACTIVÉ

Deux types de réactions sont l'objet de ce chapitre :
d'une part une chimiluminescence intervenant à la température de l'azote liquide entre l'azote activé et des dérivés chlorés ou azotés d'hydrocarbures, de l'autre une réaction identique en phase gazeuse sur le diazométhane — en opposant les résultats avec ceux acquis sur les molécules isoélectroniques HN_3 ([54]) et DN_3.

Les réactions de l'azote actif sur des dérivés du soufre seront étudiées ultérieurement (chapitre x).

I. — Postluminescences à basses températures.

A. *Réalisation expérimentale.*

Lorsque la flamme atomique d'un hydrocarbure est réalisée avec un excès d'azote activé, on observe au niveau d'une paroi froide, même placée derrière la zone de réaction, l'apparition d'une seconde réaction lumineuse définie comme une postluminescence à basse température.

Dans le but de préciser la nature de ce phénomène nous avons été amenés à réaliser les expériences suivantes à des pressions variant entre 1 et 5 millibars.

Nous appelons (cf chapitre III; fig. 16).

Zone (*a*) la zone où se produit le mélange du combustible avec le gaz activé;

Zone (*c*) la zone de la paroi froide où la postluminescence est observée;

Zone (*b*) la région intermédiaire entre (*a*) et (*c*).

1) La flamme atomique est réalisée dans les conditions optima de luminosité, c'est-à-dire avec un léger excès de comburant. Il se produit sur la paroi froide une condensation des produits de flamme.

Pour faire apparaître la postluminescence on coupe l'arrivée du carburant; elle apparaît au bout du temps nécessaire à la volatilisation des composés condensés.

2) Le débit de carburant est très faible. Une flamme n'est pas observée en (*a*) mais la postluminescence est visible en (*c*). La luminescence jaune de Lewis-Rayleigh est dans ces conditions plus intense en (*a*) et (*b*) que dans le cas de l'azote pur.

3) Expérience intermédiaire entre les deux précédentes : le débit de combustible étant légèrement plus élevé que dans le cas (2); une luminescence apparaît en (*a*) en même temps qu'une postluminescence en (*c*).

4) On réalise une flamme atomique déplacée : réaction de l'azote activé sur les molécules organiques gelées préalablement sur la paroi froide. La flamme obtenue présente un aspect analogue à celle des postluminescences observées dans les cas précédents.

Ces expériences sont effectuées avec :

CH_3Cl $\quad$ $(CH_3)_2NH$ $\quad$ $C_2H_5NH_2$
C_2H_2 $\quad$ CH_3CN $\quad$ $(CH_3)_2N - NH_2$.

B. *Spectres des postluminescences.*

Ces spectres sont sensiblement identiques à ceux des flammes atomiques correspondantes ([114]) : ils présentent tous les bandes des systèmes violet $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ et rouge $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ de CN, avec

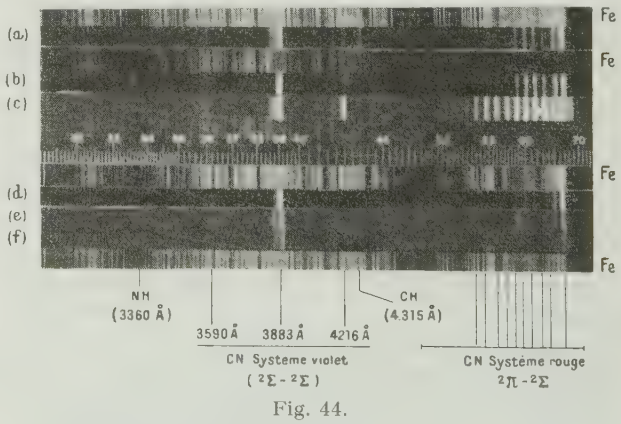


Fig. 44.

a) Flamme de l'azote actif — CH_3Cl.
b) Postluminescence obtenue après la flamme atomique normale de l'azote actif avec CH_3Cl (cas n° 1).
c) Flamme atomique déplacée de l'azote actif avec CH_3Cl (cas n° 4).
d) Flamme atomique azote actif — CH_3CN.
e) Postluminescence après la flamme de l'azote actif avec CH_3CN (cas n° 4).
f) Flamme atomique déplacée de CH_3CN (cas n° 1).

les bandes de queue du système violet. Les bandes de $CH(^2\Delta - {}^2\Pi)$ à 4 315 Å et $NH(^3\Pi - {}^3\Sigma^-)$ à 3 360 Å apparaissent également.

Dans les conditions expérimentales (1, 2, 3, 4) les spectres sont comparables; en particulier il ne ressort pas de différences notables dans la répartition des intensités vibrationnelles pour les spectres relatifs à une même espèce.

L'intensité de l'« afterglow » de Lewis-Rayleigh est augmentée par l'introduction de traces de combustible, mais autant que l'on puisse en juger, avec la faible dispersion du dispositif utilisé, la distribution vibrationnelle du premier système positif de N_2 reste la même que dans le cas de l'azote pur.

C. *Interprétation.*

1) *Renforcement de la luminescence de LEWIS-RAYLEIGH.*

Ces observations peuvent être interprétées par une hypothèse formulée par C. A. Winkler et coll. ([115]) : la phase initiale de la réaction de l'azote actif sur une molécule organique M est un complexe d'addition avec l'atome $N(^4S)$.

$$M + N(^4S) \rightarrow MN. \qquad \text{(VIII,1)}$$

Il ne s'établit pas de liaison d'un type électronique entre la molécule M et l'atome d'azote, c'est-à-dire que le complexe MN se comporte comme un radical libre possédant trois électrons célibataires; dans ces conditions, il semble que les électrons de M sont soumis à un champ important, c'est-à-dire que la formation de ce complexe provoque des perturbations dans la structure électronique de la molécule entraînant ainsi une diminution de son caractère de stabilité.

La durée de vie de ce complexe semble assez longue. Cette hypothèse a permis à C. A. Winkler et coll. ([116]) d'interpréter la cinétique des réactions, tant au point de vue quantitatif que qualitatif, et particulièrement de rendre compte de la cinétique très longue de ces réactions de l'azote atomique. D'un point de vue théorique, le passage par ce complexe permet de justifier la règle de conservation du spin dans les réactions possibles.

Le renforcement de la luminescence de Lewis-Rayleigh caractérise (chap. VII) une augmentation du nombre de recombinaisons entre les atomes d'azote : la molécule M joue donc le rôle de catalyseur suivant les réactions

$$M + N. \rightarrow MN. \qquad \text{(VIII,1)}$$
$$MN. + N. \rightarrow M + N_2(^5\Sigma g \rightarrow {}^3\Pi_g). \qquad \text{(VIII,2)}$$

Ce pouvoir catalytique par l'intermédiaire d'un complexe s'explique par le fait que deux réactions successives bimoléculaires sont beaucoup plus probables qu'un choc triple

$$N + N + X \rightarrow N_2^* + X. \qquad \text{(VIII,3)}$$

2) *Origine de la postluminescence.*

Nous avons tenté de mettre en évidence ce complexe en le gelant sur une paroi froide à 77 °K : l'identité apparente du spectre de la postluminescence avec la flamme atomique correspondante nous conduit à la conclusion que cette postluminescence est constituée par une flamme atomique déplacée, soit de M lui-même, soit de ses produits initiaux de décomposition, autrement dit le complexe se dissocie spontanément sur une paroi froide.

Cependant l'existence de ce complexe permet de rendre compte de la possibilité d'avoir des réactions lumineuses dans deux zones privilégiées de l'enceinte : (*a*) flamme atomique et (*c*) postluminescence, ces deux phénomènes pouvant être simultanés alors qu'il n'apparaît aucune émission autre que le premier système positif de l'azote dans la zone intermédiaire (*b*) aussi étendue soit-elle.

Zone (*a*) : Le complexe MN formé au cours de la réaction primaire peut évoluer de différentes façons :

soit s'échapper de la zone de flamme sans avoir réagi ou donné la réaction (VIII, 2) avec un autre atome $N(^4S)$

soit être à l'origine de la chimiluminescence par des réactions telles

$$\alpha) \qquad MN. \rightarrow nP \text{ (produits de dissociation)} \qquad \text{(VIII,4)}$$

mais une telle réaction aurait certainement une cinétique très longue car elle implique un changement de multiplicité.

$$\beta) \qquad MN. + MN. \rightarrow nP \qquad \text{(VIII,5)}$$

ou

$$MN. + MN. \rightarrow n'P' + N_2^* \qquad \text{(VIII,5 } bis\text{)}$$

(VIII, 5) et (VIII, 5 *bis*) demandent une concentration importante des molécules M ou MN dans l'espace où elles se produisent; ceci correspond à nos observations qui indiquent que pour un faible débit de M aucune réaction lumineuse ne se produit.

Zone (*b*) : La concentration de MN ou M étant faible par rapport à celle des atomes d'azote seuls, les réactions (VIII, 1) et (VIII, 2) ont lieu M étant produit à un état non ou très faiblement excité.

Zone (*c*) : La surface froide crée un gradient de concentration plus grand pour la molécule M que pour les atomes d'azote moins condensables; les conditions de la zone (*a*) tendent à être à nouveau rétablies et la postluminescence apparaît d'après les réactions (VIII, 5) et (VIII 5 *bis*.)

Ces observations font ressortir l'importance de la densité spatiale des molécules de combustible pour l'obtention d'une flamme atomique d'azote. Elles confirment l'hypothèse de la formation d'un complexe d'addition du type MN avec les substances organiques. Les résultats d'une étude spectroscopique avec H_2O et H_2S nous permettront d'étendre cette possibilité à des composés minéraux (chap. x).

II. — Flamme atomique azote diazométhane.

A. *Flamme de l'acide azothydrique.*

Avant d'aborder l'étude de la flamme d'azote sur le diazométhane, il est utile de préciser les résultats d'un travail identique avec une molécule isoélectronique mais chimiquement plus simple et dont certains aspects spectroscopiques ont pu être précisés à l'aide du produit deutéré DN_3. La flamme a été précédemment étudiée par K. Steward ([117]) et ultérieurement dans de meilleures conditions par H. Guenebaut ([54]) qui a retrouvé dans le spectre de cette flamme toutes les bandes connues du système $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ de NH, et en gelant dans l'azote liquide les produits de la réaction, le corps bleu de F. O. Rice, dépôt radicalaire de formule globale $(NH)_4$ ([118]).

Cette étude est reprise sur DN_3 : l'excitation vibrationnelle du radical ND se présente sous un aspect plus favorable ainsi que les considérations relatives à l'intensité des bandes, développées au chapitre IV le montrent.

L'intensité d'une bande de NH est donnée par

$$I_{NH(^3\Pi - ^3\Sigma^-)_{v'v''}} = A_{NH(^3\Pi - ^3\Sigma^-)_{v'v''}} \cdot e^{-\frac{E_{NH(^3\Pi v')}}{kT}} . \qquad \text{(VIII,6)}$$

Dans ces conditions le rapport d'intensité de deux bandes correspondantes NH et ND est

$$\frac{I_{ND_{v'v''}}}{I_{NH_{v'v''}}} = \frac{A_{ND_{v'v''}}}{A_{NH_{v'v''}}} \frac{e^{-\frac{E_{ND(^3\Pi v')}}{kT}}}{e^{-\frac{E_{NH(^3\Pi v')}}{kT}}} \qquad \text{(VIII,7)}$$

et en admettant qu'en première approximation :

$$\frac{I_{ND_{v'v''}}}{I_{NH_{v'v''}}} = \frac{A_{ND_{v'v''}} = A_{NH_{v'v''}}}{e^{-\frac{E_{ND(^3\Pi v')}}{kT}}} \qquad \text{(VIII, 8)}$$

comme $\omega_{ND(^3\Pi)} < \omega_{NH(^3\Pi)}$ implique $E_{ND(^3\Pi v')} < E_{NH(^3\Pi v')}$ on voit que dans des conditions d'excitation identiques $I_{ND_{v'v''}} < I_{NH_{v'v''}}$ et que cet effet est d'autant plus marqué que v' est élevé.

Effectivement, le spectre de la flamme d'azote activé sur DN_3 a permis l'observation (cf fig. 45) de toutes les bandes de ND connues, tant du système triplet $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ que du système singulet $^1\Pi - {}^1\Delta$. Des bandes nouvelles sont mises en évidence pour le système $^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ dans les séquences :

$v' - v'' = +1$ la bande 3,2, qui a été entrevue

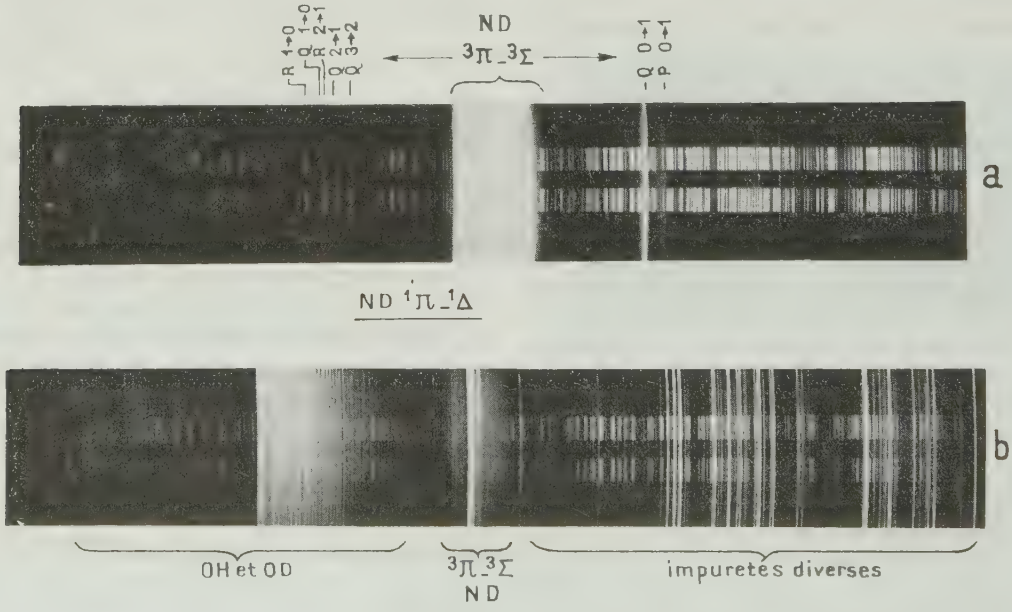


Fig. 45.

a) Spectre de la flamme atomique d'azote sur DN_3.
b) Spectre de la pyrolyse de DN_3 dans une onde de choc.

par H. Guenebaut, est présente sous une intensité notable avec une structure de rotation bien développée;

$v' = v'' = 0$ la bande 3,3, caractérisée dans les ondes de choc, est visible dans la masse de la structure rotationnelle de la bande 0,0 — cf enregistrement microdensitométrique;

$v' - v'' = -1$ on peut prévoir qu'une bande d'intensité faible se superpose à la structure de la branche P de la bande 0,1. Il s'agirait de la bande 2,3;

$v' - v'' = -2$. Une bande de structure rotationnelle développée est visible vers le violet à $\lambda = 3\,990$ Å; son observation est gênée par la présence de la séquence principale de CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$). Il pourrait s'agir de la bande 1,3 de ND.

En outre, le spectre de la flamme atomique est caractérisé par l'émission du second système positif de l'azote et l'absence totale de bandes de N_2^+, ainsi que le laissent prévoir les considérations du chapitre précédent.

Au point de vue réactionnel, il ne semble pas que l'on puisse invoquer la décomposition de DN_3 sous l'influence de la recombinaison des espèces activées :

$$DN_3 + N + N \rightarrow 2\,N_2 + ND(^3\Pi) \qquad \text{(VIII,9)}$$

ainsi que l'a préconisé H. Guenebaut ([12]) pour une réaction identique avec l'hydrogène atomique; G. Herzberg ([56]) a montré que l'acide azothydrique est dans un état singulet et que sa dissociation est à l'origine de NH ($^1\Delta$).

De nombreux travaux relatifs à HN_3 ont mis en évidence son aptitude à donner des réactions d'addition exothermiques avec certains radicaux libres ([57]); dans ces conditions les réactions pourraient être du type :

$$DN_3 + N \rightarrow N.N_3D \qquad \text{(VIII,10)}$$
$$N.N_3D \rightarrow N_2 + N_2D \qquad \text{(VIII,10 } bis\text{)}$$
$$N_2D + N \rightarrow N_2 + ND(^3\Pi). \qquad \text{(VIII,10 } ter\text{)}$$

B. *Flamme atomique du diazométhane.*

1) *Travaux antérieurs.*

Si l'étude de la combustion de l'acide azothydrique a fait l'objet de nombreux travaux, celle du diazométhane semble n'avoir jamais été envisagée jusqu'ici, et nous avons réalisé les premières études de flamme relatives à ce composé ([119, 120]). Par contre, la photolyse éclair de cette molécule, au laboratoire de G. Herzberg, est à l'origine des progrès les plus importants réalisés, en spectroscopie radicalaire, ces dernières années : découverte des radicaux CH_2 ([121]), NCN ([71]) et HNCN ([122]). Comme HN_3, cette molécule de diazométhane se trouve dans un état singulet alors que CH_2 dans son état fondamental est dans un état triplet (analogie avec NH).

2) *Résultats expérimentaux.*

La flamme atomique azote-diazométhane est de couleur jaune très vif; son intensité importante a permis d'envisager son étude sous une dispersion plus étendue que celle utilisée dans les flammes correspondantes avec l'hydrogène, l'oxygène atomique ou les produits de dissociation de l'eau par la décharge électrique.

a) *Observations sous une dispersion moyenne.* Le spectre est enregistré dans les conditions suivantes : CH_2N_2 est envoyé dans le dard de l'azote activé immédiatement à la sortie du tube à décharge; les systèmes moléculaires suivants sont émis :

Violet $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma_g^+$ de CN d'une façon très intense avec les bandes de queue développées jusqu'aux 15e niveaux vibrationnels.

Rouge $A^2\Pi - X^2\Sigma_g^+$ de CN sous une intensité importante;

$^2\Delta - {}^2\Pi$ à 4 315 Å et $^2\Sigma - {}^2\Pi$ à 3 900 Å de la molécule CH. Ces deux systèmes de la même molécule sont les constituants spectroscopiques les plus importants de la flamme

$^3\Pi - {}^3\Sigma^-$ et $^1\Pi - {}^1\Delta$ de NH.

Enfin, une série d'émissions situées dans le voisinage des quatre séquences principales $v' - v'' = 0, \pm 1$ et -2 du système $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ de CN vers les faibles longueurs d'onde. Ces dernières sont observées dans toutes les flammes atomiques du diazométhane ainsi que les émissions moléculaires de CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$).

b) *Observations sous une dispersion plus élevée.* Dans ces conditions seules apparaissent les bandes de CH et les séquences principales du système violet de CN($v' - v'' = 0, \pm 1$ et -2), ainsi que des bandes du système rouge $^2\Pi - {}^2\Sigma^+$ de CN et d'une façon intense les nouvelles émissions.

Les bandes 0,0 — 0,1 et 0,2 du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ de CN présentent les anomalies d'intensité rotationnelle observées dans les flammes atomiques de l'azote ([123]). Les raies issues des niveaux $B^2\Sigma^+$ de J = 4 1/2, 7 1/2, 10 1/2 et 15 1/2 sont dédoublées et émises sous une intensité très grande par rapport à leurs voisines. Dans le spectre de flamme du diazométhane les raies $J(B^2\Sigma^+) = 10\ 1/2$ ne sont pas renforcées, par contre une nouvelle perturbation d'intensité un peu plus faible que les trois autres citées est visible pour $J(B^2\Sigma^+) = 18\ 1/2$ dans les trois bandes 0,0 — 0,1 et 0,2.

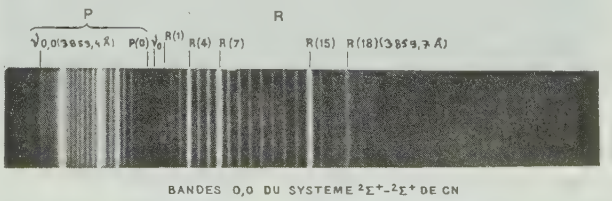


Fig. 46. — Flamme atomique d'azote sur le diazométhane.

La structure des nouvelles émissions est discrète, mais les raies qui les composent n'ont pu être résolues avec la dispersion utilisée, d'autant plus que certaines d'entre elles apparaissent élargies et dédoublées.

Ainsi que le montrent les spectres ci-dessous, apparaissent après les séquences :

$v' - v'' = -2$ dont toutes les têtes connues sont observées, une bande intense à 4 493 Å;

$v' = v'' = -1$ quelques raies intenses dédoublées autour de 4 146 Å (X_{-1} aux longueurs d'onde de 4 152,5 Å, 4 151,2 Å, 4 150,0 Å, 4 149,3 Å, 4 148,6 Å, 4 147,2 Å et 4 143,9 Å) suivies par un autre groupe vers 4 134 Å (Y_{-1});

$v' - v'' = 0$ un groupe de raies serrées d'intensité croissante jusqu'à 3 828 Å s'arrêtant brutalement et semblant définir une prédissociation (X_0). A l'intérieur de cette structure une bande non dégradée apparaît à 3 848 Å (T_0). Vers 3 816 Å (Y_0) un groupe de trois raies fortement élargies existe.

$v' - v'' = +1$ (dont la bande 1,0 possédant la plus forte probabilité d'émission apparaît faiblement) à 3 584 Å (T_{+1}) une bande intense suivie par une structure très resserrée s'arrêtant brusquement à

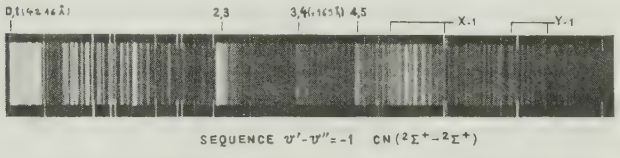


Fig. 47. — Flamme atomique d'azote sur le diazométhane.

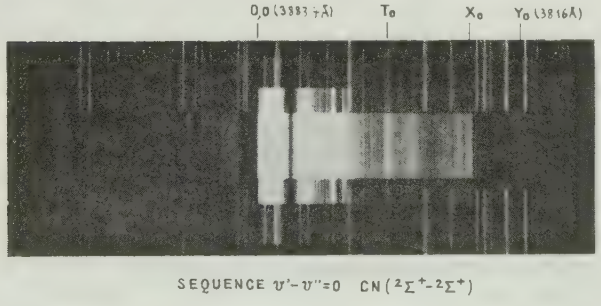


Fig. 48. — Flamme atomique d'azote sur le diazométhane.

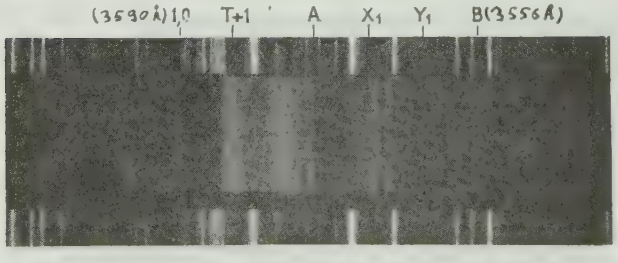


Fig. 49. — Flamme atomique d'azote sur le diazométhane.

3 574,5 Å (X_{+1}). Cette émission est accompagnée à 3 567,5 Å (A) et 3 566 Å (Y_{+1}) de deux bandes de structure très serrée, la seconde s'arrêtant brusquement à 3 556 Å (B).

3) *Influence de la pression sur ces émissions.*

Lorsque ces mêmes flammes sont réalisées sous des pressions plus élevées, les perturbations des bandes $B^2\Sigma_u^+$ $v' = 0$ et les émissions précédentes voient leur intensité s'affaiblir par rapport à celle des bandes de CN.

4) *Détermination de la température rotationnelle dans la flamme à la pression de 1 millibar.*

L'intensité d'une raie de rotation est donnée par la relation :

$$I = CA_r \nu^4 e^{-\frac{E_r}{kT_r}} \qquad \text{(VIII,11)} \ (^{24})$$

C : constante instrumentale;
A_r : Probabilité de transition de la raie de nombre d'onde ν;
T_r : Température rotationnelle.

On peut déterminer approximativement, mais très rapidement, cette température par une méthode développée par G. H. Dieke et M. M. Crosswhite ([124]), la méthode d'isointensité : il est toujours possible de trouver dans une structure rotationnelle deux raies d'une même branche ayant approximativement la même intensité, le cas échéant, on peut interpoller entre deux raies voisines de telle sorte que l'égalité soit considérée avec une raie imaginaire affectée d'un nombre quantique non entier.

D'après (VIII, 11), pour deux raies d'égales intensités

$$A_1\nu_1^4 e^{-\frac{E_1}{kT_r}} = A_2\nu_2^4 e^{-\frac{E_2}{kT_r}} \qquad \text{(VIII,12)}$$

et comme il s'agit d'une même bande

$$S_1\nu_1^4 e^{-\frac{E_1}{kT_r}} = S_2\nu_2^4 e^{-\frac{E_2}{kT_r}} \qquad \text{(VIII,12 } bis\text{)}$$

S : Probabilité de transition de rotation.

La température de rotation est d'après l'égalité précédente :

$$T_r = 2{,}303 \cdot \frac{E_1 - E_2}{k(\log S_1\nu_1^4 - \log S_2\nu_2^4)}. \qquad \text{(VIII,13)}$$

Cette méthode possède, outre sa rapidité, de gros avantages expérimentaux si les raies ne sont pas trop écartées l'une de l'autre : en particulier un étalonage préalable de la plaque est inutile. D'un autre point de vue, la recherche d'intensités égales élimine les erreurs causées par les fonds continus émis, et en première approximation par l'autoabsorption. Elle présente l'inconvénient de ne pas faire apparaître d'emblée les écarts à une distribution thermique de « Maxwell-Bolzman », mais on peut pallier cet inconvénient en multipliant les mesures.

Expérimentalement, nous avons utilisé la branche P de la bande 0,0 de CH ($^2\Delta - {}^2\Pi$), la branche Q de la bande 0,0 de CH ($^2\Sigma - {}^2\Pi$) et les raies non perturbées de la branche P de la bande 0,0 du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ de CN.

Les intensités sont mesurées à partir d'enregistrements microdensitométriques.

Les constantes de probabilité sont données dans les trois cas par les formules approximatives de Honl-London [53]

$$S_j^P = \frac{(J'+3)(J'+4)}{4(J'+1)} \quad \text{pour CH}(^2\Delta - {}^2\Pi)$$

$$S_j^Q = \frac{2J'+1}{4} \quad \text{pour CH}(^2\Pi - {}^2\Pi) \qquad \text{(VIII,14)}$$

$$S_j^P = J' + 1 \quad \text{pour CH}(^2\Sigma - {}^2\Sigma).$$

Dans ces conditions, on ne peut déterminer que des valeurs très approximatives de la température de rotation : les valeurs trouvées sont sensiblement les mêmes pour les deux systèmes de CH et les raies non perturbées de CN. Cette température est d'environ 700 °K, c'est-à-dire supérieure à celle que l'on trouve dans les flammes atomiques d'azote avec des composés organiques stables, cette dernière se situant autour de 350 °K [125].

Cette différence peut s'expliquer par le caractère exothermique du diazométhane dont la décomposition dans la flamme atomique crée un excédent d'énergie thermique par rapport au cas de cette même réaction avec un composé stable.

5) *Interprétations.*

a) *Perturbations rotationnelles dans le système* $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ *de CN.*

Ces anomalies d'intensité rotationnelle du niveau $v'(B^2\Sigma_u^+) = 0$ sont interprétées d'une façon définitive par H. E. Radford et H. P. Broida [126] comme une interaction entre des niveaux rotationnels de cet état $B^2\Sigma_u^+$ avec les niveaux correspondants (même valeur de J et de même énergie totale) des états vibrationnels élevés ($v' \geqslant 10$) de $CN(A^2\Pi)$: les raies correspondantes dans les bandes du système rouge ($A^2\Pi - X^2\Sigma^+$) sont fortement affaiblies [123 c]. Observées sous une dispersion élevée, les raies perturbées sont légèrement déplacées et dédoublées en deux composantes dont l'écart croît avec J jusqu'à 1,3 cm^{-1}. Une théorie élémentaire des perturbations [53, 127] permet de prévoir ce dédoublement :

Les fonctions d'onde perturbées ψ_A et ψ_B (A et B sont les deux états donnant l'interaction) sont des combinaisons linéaires des fonctions non perturbées ψ_A^0 et ψ_B^0

$$\psi_A = (1 - \rho^2)^{1/2}\psi_A^0 - \rho\psi_B^0 \qquad \text{(VIII,15)}$$

$$\psi_B = \rho\psi_A^0 + (1 - \rho^2)^{1/2}\psi_B^0 \qquad \text{(VIII,15 } bis\text{)}$$

ρ : coefficient d'interaction.

La somme des énergies mises en jeu est la même que s'il n'y a pas de perturbation. On peut dire que la raie supplémentaire « emprunte » son énergie à l'état perturbé. — cf diagramme pour la perturbation J = 15 1/2.

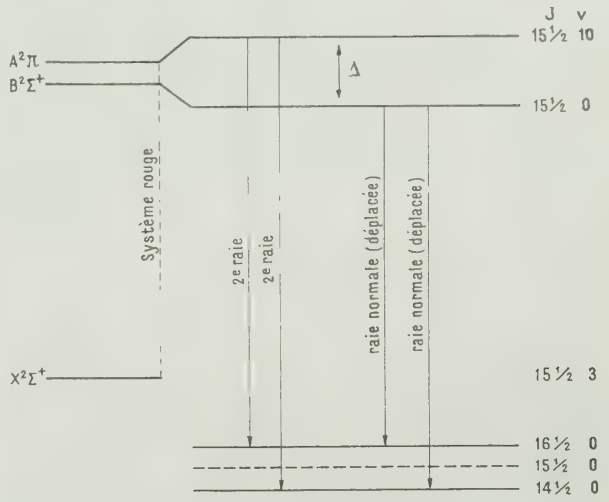


Fig. 50. — Diagramme de la perturbation de la raie J ($B^2\Sigma_u^+ v = 0$) — 15 1/2 de CN.

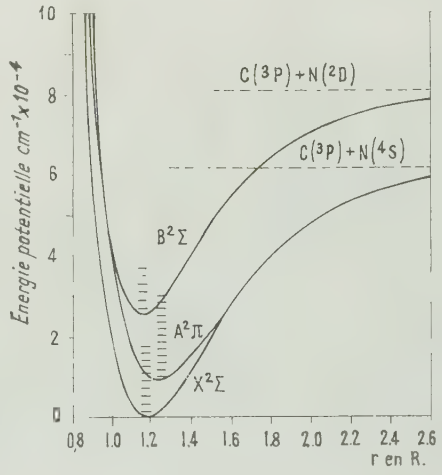


Fig. 50 *bis.* — Courbes d'énergie potentielle de la molécule CN.

La nouvelle perturbation mise en évidence dans le présent travail pour J = 18 1/2 correspond, d'après le modèle de R. Schmid, L. Gerö et J. Zemplen [128] pour la perturbation entre les niveaux $A^2\Pi$ et $B^2\Sigma^+$ de CN, a une interaction avec un niveau élevé de $CN(A^2\Pi)$ et témoigne ainsi d'une excitation vibrationnelle importante de cette molécule.

b) Origines des émissions nouvelles.

Le voisinage systématique de ces nouvelles émissions avec les séquences principales de CN conduit à penser *a priori* que l'émetteur responsable en est

TABLEAU X

Origines des bandes de CN *dans les trois séquences principales*
ν nombres d'onde cm^{-1}.
italique : bandes connues.

$v' - v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
— 1	*23 756*	*23 863*	*23 956*	*24 034*	*24 100*	*24 151*	*24 187*	24 209	24 217	24 211	24 190	
0	*25 798*	*25 879*	*25 946*	*25 999*	26 037	26 062	26 072	26 068				
+ 1	*27 919*	*27 962*	27 989	28 001	27 999							

TABLEAU XI

Têtes de bandes de CN *dans les séquences* $v' - v'' = 0$ *et* $+ 1$
λ *longueurs d'onde en* Å.
italique : bandes connues.

$v' - v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	*3 883,4*	*3 871,4*	*3 861,9*	*3 854,7*	*3 850,9*	3 847,0	3 846,7	3 848,7			
+ 1	*3 590,4*	*3 585,9*	3 583,9	3 584,2	3 586,7						

cette même molécule de CN. Les caractéristiques et les intensités anormales de ces bandes laissent prévoir qu'il s'agit d'émissions perturbées.

Les facteurs vibrationnels et rotationnels $G'_{v'+1/2} - G''_{v''+1/2}$ et $B_{v'+1/2} - B_{v''+1/2}$ du système violet de CN s'annulent puis changent de signe pour des valeurs croissantes de v' et v''. Dans ces conditions la relation

$$\nu = \nu_{0,0} + G'_{v'+1/2} - G''_{v''+1/2} \qquad (V,1)$$

montre que les bandes convergent vers une « tête de têtes de bandes » lorsque $G'_{v'+1/2} - G''_{v''+1/2}$ tend vers 0 puis changent de sens et de dégradé lorsque cette différence change de signe, ces dernières sont appelées bandes de queues.

Dans le cas du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ de CN — comme dans les molécules isoélectroniques N_2^+ et CO^+ — on n'a jamais mis en évidence les bandes correspondant à la transition entre les bandes normales de v' et v'' faibles et les bandes de queues ([72]).

La position de ces « bandes de transition » est calculée d'après les constantes vibrationnelles et rotationnelles de CN ([129]) par la relation (V, 3) pour les origines de bandes. Les têtes ont alors leur position déduite par la formule ([53]).

$$\nu_{tête} = \nu_0 - \frac{(B'_{v'} + B''_{v''})^2}{4(B'_{v'} - B''_{v''})} \qquad (VIII,16)$$

(cf. Tableaux X et XI).

Ainsi qu'on peut le voir sur le tableau XI, les points de retournement sont bien marqués pour les séquences $v' - v'' = 0$ et $+ 1$. Effectivement, à l'emplacement théorique prévu, on trouve des bandes sans structure, à 3 848 Å pour la séquence $v' - v'' = 0$ et à 3 584 Å pour $v' - v'' = + 1$. Il est normal que ces bandes ne possèdent pas de structure puisqu'au point de retournement $B'_{v'} - B''_{v''} \sim 0$ et que toutes les raies des bandes sont alors superposées.

Il est donc possible d'invoquer une excitation entre les 4^e et 7^e niveaux qui n'ont jamais été mis en évidence jusqu'ici. Elle semble provoquée par une perturbation importante de $CN(B^2\Sigma_u^+)_{v' \sim 7}$ ainsi qu'en témoignent d'autre part les particularités rotationnelles signalées plus haut et l'existence dans le spectre de groupes de raies élargies.

La structure très particulière de ces émissions jointe à l'utilisation d'une dispersion relativement faible ne nous permet malheureusement pas de préciser ce point de vue par une analyse rotationnelle.

C. *Mécanismes réactionnels possibles.*

L'hypothèse précédente implique la formation, dans les flammes atomiques, du radical CN dans un état excité capable de donner un interaction avec $CN(B^2\Sigma_u^+)_{v \sim 7}$. Le mécanisme est valable non seulement dans les réactions avec l'azote activé, mais dans celles avec d'autres espèces atomiques puisque ces nouvelles émissions, ainsi que les bandes connues du système violet de CN apparaissent dans toutes les flammes atomiques du diazométhane ([119]).

Il semble alors probable que la réaction d'un atome libre A sur CH_2N_2 soit une réaction d'addition identique à la formation du complexe de C. A. Winkler.

$$CH_2N_2 + A \rightarrow [CH_2N_2.A] \qquad (VIII,17)$$

Le champ de l'électron libre de A est à l'origine de perturbations importantes dans la configuration moléculaire instable du diazométhane; aussi la dissociation de ce complexe peut être différente de la rupture généralement admise

$$CH_2N_2 \rightarrow CH_2 + N_2 \qquad (VIII,18)$$

et produire comme réaction primaire le radical CN.

La connaissance limitée que l'on a des niveaux électroniques de CN ne laisse pas un champ étendu de supposition sur l'état de ce radical.

Toutefois, quoique les bandes du système rouge ne soient pas observées dans les flammes atomiques d'hydrogène ou d'oxygène, il apparaît probable que CN est produit à l'état $^2\Pi$ avec une concentration et à un état vibrationnel élevés qui seraient responsables, par l'intermédiaire d'une perturbation, d'une émission stimulée de certaines raies et fragments de système bandes du $B^2\Sigma^+ — X^2\Sigma^+$ de CN.

Les émissions non perturbées de CN ont, dans ces conditions, comme origine les collisions désactivantes de ces radicaux formés en « déséquilibre de population ». Ces derniers émettent alors en équilibre thermodynamique.

L'origine de la très importante émission de CH se trouve dans la décomposition thermique du diazométhane avant d'avoir donné lieu à la réaction d'addition (VIII, 17)

$$CH_2N_2 \rightarrow CH_2 \text{ (singulet excité)} + N_2 \quad \text{(VIII,19)}$$

suivie de

$$CH_2\text{(singulet excité)} \rightarrow CH(^2\Delta \text{ ou } ^2\Pi) + H. \quad \text{(VIII,20)}$$

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE IX

RÉACTIONS DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE ATOMIQUES SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU SOUFRE

Introduction.

Des réactions d'atomes libres sur les dérivés du soufre, particulièrement H_2S et CS_2 ont été observées depuis longtemps ([130]) mais leur étude tant spectroscopique que cinétique n'a été abordée que superficiellement : il a paru utile de reprendre ces observations sur les produits dont nous avons précédemment (Chapitre IV) étudié la décomposition par des ondes de choc : H_2S, Cl_2S_2 et CS_2. Les flammes de l'hydrogène et l'oxygène atomiques sont envisagées dans ce chapitre, alors que le suivant est consacré aux réactions de l'azote sur ces mêmes composés.

Les résultats des observations concernant H_2S sont comparés systématiquement avec ceux résultant des réactions identiques avec H_2O. L'intérêt d'une telle comparaison tient à la similitude des structures électroniques de l'oxygène et du soufre (^2s, ^4p) laissant prévoir des résultats parallèles avec les hydrures de ces deux éléments. Or, comme on le verra ci-dessous, il n'en est rien : les émissions à partir de H_2O provoquant particulièrement la production du radical OH, et celles à partir de H_2S des spectres moléculaires de S_2 ou non quantifiés; il nous a alors semblé utile de préciser les relations existant entre — d'une part — l'importante différence de comportement spectroscopique observée à partir de ces éléments et — d'autre part — le rôle inhibiteur que possèdent les produits sulfurés dans les combustions en s'attaquant aux atomes ou radicaux libres qui assument la propagation des réactions en chaîne ainsi que l'ont constaté G. Pannetier ([131]) et M. Charton ([76]).

I. — Travaux antérieurs.

L'action de l'hydrogène atomique sur H_2S a été signalée par E. Bohem et K. F. Bonhoeffer ([132]). Une réaction identique sur CS_2 a été étudiée spectroscopiquement par A. G. Gaydon et H. G. Wolfhart qui ont mis en évidence la présence de bandes de S_2 et d'un fond continu ([133]).

Les flammes atomiques de l'oxygène sur H_2S ont fait l'objet de plusieurs publications dont les résultats ne sont pas toujours très concordants ([134]); dans tous les cas une flamme bleue intense est signalée avec une émission non quantifiée. Il semble que le cas de la combustion de CS_2 avec des atomes d'oxygène n'a jamais été l'objet d'études spectroscopiques; quant au chlorure de soufre, ses réactions en flamme atomique n'ont pas été envisagées avant notre travail; la fragilité très grande du radical ClS est telle que ces chlorures constituent un procédé pratique pour introduire le soufre, normalement solide, en phase homogène gazeuse.

II. — Résultats expérimentaux.

A. *Flammes atomiques de l'hydrogène avec* H_2S *et* Cl_2S *ou* Cl_2S_2.

1) *Aspect général du phénomène.*

L'apparence et les spectres de ces réactions sont strictement identiques. Conformément à des observations antérieures relatives à H_2S ([132]), on observe une flamme bleue très diffuse, accompagnée d'un dépôt de soufre sur les parois de l'appareil ainsi que dans le piège à azote liquide.

Lorsque D_2S est substitué à H_2S, toute autre variable étant par ailleurs égale, la formation de soufre est plus importante. Ce phénomène semble indiquer une cinétique plus rapide dans la décomposition d'un intermédiaire de la réaction, c'est-à-dire une fragilité plus grande d'un radical thiodeutéré (par rapport au radical hydrogéné correspondant) et dont la destruction conduit à la formation de soufre.

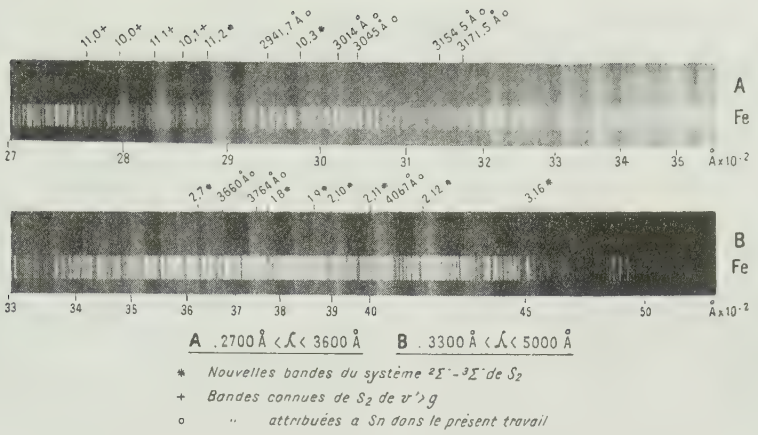


Fig. 51. — Spectre de la flamme atomique hydrogène/H_2S.

2) *Résultats spectroscopiques.*

La durée moyenne des poses varie entre 3 et 5 h. Le spectre obtenu est très riche : plus de 80 bandes sont émises entre 2 750 Å et 4 850 Å (cf. fig. 51).

α) Les branches P et Q de la bande 0,0 du système $^2\Sigma^- — ^2\Pi$ du radical SH; ces bandes d'intensité faible ne subissent aucun déplacement isotopique lorsque D_2S est substitué à H_2S. L'hydrogène du radical SH ne provient donc pas de la molécule H_2S mais du gaz dissocié dans la décharge électrique. Cette interprétation est renforcée par le fait que SH est également émis dans la flamme des chlorures de soufre.

Cette observation laisse supposer que $SH(^2\Sigma^-)$ est produit en faible concentration par action de l'hydrogène atomique sur une molécule contenant l'élément S ou sur l'atome lui-même.

β) Un grand nombre de bandes du système principal ($^3\Sigma_u^- — ^3\Sigma_g^-$) de S_2; ces bandes ont comme origines des niveaux vibrationnels v' de l'état excité $^3\Sigma_u^-$ tel que $0 \leqslant v' \leqslant 11$. Dans le voisinage de celles-ci, particulièrement de v' élevés quelques bandes attribuées par S. Leach ([135]) à une transition interdite $^3\Sigma_u^+ — ^3\Sigma_g^-$ de S_2 sont identifiées. L'état responsable de cette émission aurait une courbe d'énergie potentielle très voisine de celle de l'état $^3\Sigma_u^-$. Dernièrement J. E. Meakin et R. F. Barrow ([136]) ont attribué ces mêmes émissions à des bandes satellites du système $^3\Sigma_u^- — ^3\Sigma_g^-$ de S_2. Cette dernière hypothèse apparaît la plus probable.

γ) Des émissions inconnues jusqu'ici sont observées; parmi elles certaines bandes dégradées vers le rouge peuvent être attribuées au système $^3\Sigma_u^- — ^3\Sigma_g^-$ de S_2.

En adoptant comme valeurs de $\Delta G'_{v'+1/2}$ et $\Delta G''_{v''+1/2}$ les valeurs proposées par S. Leach, les nombres d'ondes des têtes de bandes sont calculés par la relation déjà utilisée pour N_2^+.

$$\nu_{v',v''} = \nu_{0,0} + \Sigma_0^{v'-1}\Delta G'_{(v'+1/2)} — \Sigma_0^{v''-1}\Delta G''_{(v''+1/2)}. \quad (VI,3)$$

Les nouvelles bandes de S_2 sont données dans les tableaux XII et XIV.

TABLEAU XII

Nouvelles émissions attribuées à la molécule diatomique S_2.

λ en Å	ν mesuré cm^{-1}	ν calculé cm^{-1}	Attribution
2 881,6	34 693	34 670	11,2
2 978,0	33 570	33 564	10,3 intense
3 622,5	27 597	27 597	2,7
3 772,0	26 504	26 503	1,8
3 871,7	25 821	25 817	1,9 intense
3 909,6	25 571	25 571	2,10
4 014,5	24 903	24 911	2,11 intense
4 172,0	23 663	23 659	2,12
4 520,0	22 118	22 119	3,16 intense

La correspondance entre les nombres d'ondes calculés et mesurés n'est pas très bonne pour les deux premières bandes : ils sont calculés par la relation (V, 3) à partir des constantes moléculaires de S_2 ([137]), les valeurs de $\Delta G'_{v'+1/2}$ n'étant données que jusqu'à $v' = 8$ seulement (*).

Certaines émissions, généralement sans tête bien définie, sont identifiées; l'une d'entre elles possède une structure rotationnelle très nette formée de raies sensiblement équidistantes; la plus intense est située à 2 941, 7 Å. Les autres sans structure résolue sont indiquées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Nouvelles émissions attribuées à des molécules polyatomiques du type S_n.

λ en Å	Intensité	λ en Å	Intensité
3 014	faible	3 660	Intense
3 045	faible	3 764	Intense
3 154,5	faible	4 067	Intense
3 171,5	faible		

(*) Dernièrement nous avons trouvé par une technique différente 60 nouvelles bandes de S_2 et autant de satellites. Ces résultats sont en cours de publication.

TABLEAU XIV

Schéma vibrationnel des bandes de S_2 jusqu'aux niveaux $v' = 11$ et $v'' = 17$.

v'' → / v' ↓	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0				*3 387,0*	*3 469,5*	*3 555,9*	*3 645,1*	*3 740,1*	*3 836,4*
1			3 259,9	*3 336,5*	*3 416,8*	*3 500,6*	*3 587,5*	*3 677,7*	*3 772,0* (*)
2		*3 143,7*	*3 215,0*	*3 290,7*	*3 368,9*	*3 451,3*		*3 622,5* (*)	*3 713,4* (**)
3	*3 033,1*	3 101,1	*3 171,3*	*3 244,7*	*3 320,9*			*3 565,6* (**)	*3 654*,2 (**)
4	*2 997,0*	*3 063,9*	*3 132,5*	*3 203,3*		3 350,0 (**)	3 434,1 (**)	3 516,7 (**)	
5	*2 960,1*	*3 024,9*	*3 091,5*	*3 160,7*		*3 307,1* (**)			3 547,6 (**)
6	*2 926,5*	*2 989,9*	*3 054,7*		*3 192,6* (**)		3 341,1 (**)	3 419,2 (**)	3 500,6
7	*2 892,9*	*2 954,5*	*3 018,2*	3 084,0 (**)	3 152,8 (**)	3 222,3 (**)		3 373,0	3 451,3
8	*2 860,5*	*2 920,6*		3 047,5 (**)	*3 114,1* (**)			3 329,5 (**)	
9	*2 829,2*	*2 888,2*		3 012,1 (**)	3 077,4 (**)	3 145,0 (**)	3 215,0 (**)	3 287,2	3 362,2 (**)
10	*2 799,3*	*2 857,0*		*2 978,0* (*)					
11	*2 769,2*	*2 825,5*	*2 881,6* (*)						

v'' → / v' ↓	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0	*3 939,1*	*4 046,3*	*4 157,2*	*4 274,3*	4 394,9	4 544,0			
1	*3 871,7* (*)	*3 973,4*	*4 081,0*	*4 193,8*	*4 309,9*	*4 431,8*	4 563,3	4 699,0	
2	*3 809,6*	*3 909,6* (*)	*4 014,5* (*)	*4 172,0* (*)		4 355,7	*4 479,0*	*4 609,8*	4 747,0
3	*3 747,1* (**)		3 942,4 (**)					*4 520,0*	4 651,4
4	*3 692,9* (**)	3 786,9 (**)			4 090,7 (**)	4 201,2	4 317,9	4 440,8	
5	*3 635,3* (**)	3 727,4 (**)		3 918,6 (**)	4 021,9 (**)	4 129,2 (**)			
6	3 585,1 (**)		3 765,7 (**)	3 860,5 (**)		4 064,6 (**)	4 173,0 (**)	4 286,2	
7	3 534,4 (**)	3 621,1 (**)	3 709,2 (**)		3 897,8 (**)	3 998,2 (**)		4 212,9	4 327,0
8	3 486,9 (**)	3 570,3 (**)		3 747,1 (**)	3 840,8 (**)	3 937,4 (**)	4 037,8 (**)	4 144,4 (**)	
9	*3 440,8* (**)	3 521,7	3 606,6 (**)	3 693,6	3 784,6	3 878,5 (**)	3 976,9 (**)	4 079,9 (**)	4 187,7

Les bandes en italique ont été observées dans notre travail.

(*) Nouvelles bandes.

(**) Bandes signalées dans la thèse de S. Leach.

Les bandes qui n'ont pu être classées suivant un tableau caractéristique d'une molécule diatomique sont attribuées à des molécules polyatomiques du type S_n avec $2 < n < 8$: elles sont en effet observées dans une flamme atomique, c'est-à-dire dans un milieu où règne une température peu élevée. J. Berkowitz et J. K. Marquart ([138]) ont montré que jusqu'à 1 000 °K la concentration de S_n dans la vapeur de soufre n'est pas négligeable : de telles molécules peuvent jouer le rôle de meilleures cibles que S_2 — leur volume étant plus grand — pour la recombinaison des atomes d'hydrogène d'après l'une des deux réactions suivantes :

$$S_{2n} + H + H \rightarrow H_2 + nS_2^* \qquad (IX,1)$$

$$S_n + H + H \rightarrow H_2 + S_n^* \qquad (IX,2)$$

(IX, 2) étant à l'origine des bandes de S_n.

Enfin, une bande vers 3 360 Å ainsi qu'un groupe compact observé à la limite du spectre vers les grandes longueurs d'ondes à partir de 4 590 Å pourraient être identiques à des émissions obtenues par bombardement de H_2S par un flux d'électrons. Dans ces conditions il s'agirait du spectre de molécules ionisées ([139]).

B. *Flammes atomiques d'oxygène avec* CS_2 *et* Cl_2S_2.

1) *Spectres discrets.*

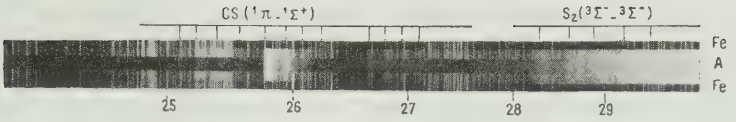
L'introduction d'un faible débit de CS_2 dans la chambre entraîne l'apparition de la luminescence bleue non quantifiée bien connue.

Si le débit de CS_2 augmente, la luminescence disparaît pour laisser place à une flamme blanche très bien localisée vers le conduit d'arrivée du combustible. En même temps les parois de la chambre à réaction atteignent une température élevée caractéristique semble-t-il, d'une concentration importante de radicaux libres. Dans les pièges des dépôts bruns foncés $(CS)_x$, particulièrement explosifs au réchauffement, sont observés.

Un spectre de la flamme atomique est enregistré après une pose équivalente à 40 mn; les émissions suivantes sont présentes (cf. fig. 52) :

a) un fond continu, d'intensité décroissante vers le violet, s'étendant entre 5 000 Å (limite de sensibilité de la plaque) et 3 000 Å.

b) le système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2. Les bandes de niveaux vibrationnels élevés $v' = 7, 8, 9$ de l'état $^3\Sigma_u^-$ sont émises sous une forte intensité. La bande



A : *Flamme atomique d'oxygène et de CS_2*

Fig. 52.

10,0 (au-dessus de la prédissociation bien connue) ([140]) apparaît aussi faiblement.

c) le système $^1\Pi - {}^1\Sigma^+$ du radical CS dont les bandes sont émises avec une structure rotationnelle très étendue, caractéristique d'une température de flamme élevée (voir l'enregistrement microdensitométrique ci-contre). Elles ont pour origine des niveaux vibrationnels de l'état $^1\Pi$ compris entre $v' = 0$ et $v' = 5$.

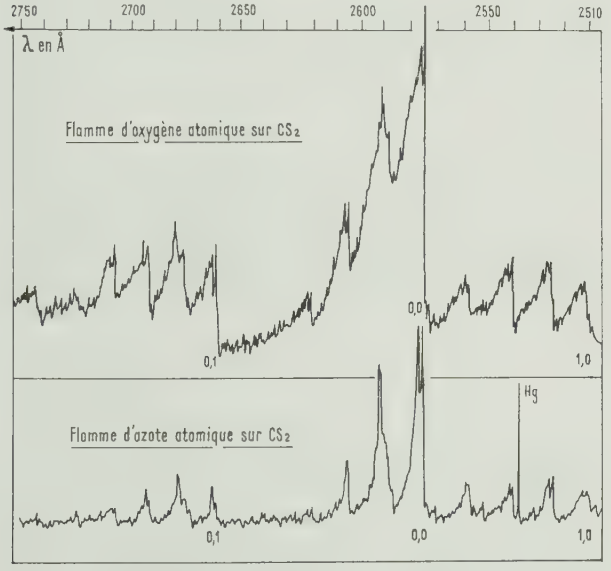


Fig. 53. — Enregistrements microdensitométriques des bandes de CS émises dans les flammes atomiques d'oxygène et d'azote sur CS_2.

On remarque les profils différents des bandes suivant les flammes et particulièrement les variations de structure de dédoublement des têtes de bandes.

Il faut souligner que :

α) les bandes de SO dont l'émission semble probable sont recouvertes par celles intenses de S_2. Cependant on peut exclure que leur excitation se produise de façon intense : dans cette hypothèse les bandes 1,5-2,5-1,4-2,4 de SO($^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-$) qui existent normalement avec une intensité non négligeable au delà du domaine des bandes de S_2, seraient observées.

β) aucune bande de C_2 n'est mise en évidence.

La flamme de Cl_2S_2 donne lieu à l'émission des bandes de S_2 avec les mêmes caractéristiques que celles de la réaction identique avec CS_2.

2) *Emission non quantifiée.*

Elle apparaît seule dans toutes les flammes atomiques des dérivés sulfurés dès que l'oxygène atomique est en excès (ou par action des produits de dissociation de l'eau par la décharge électrique). Contrairement à des observations antérieures ([141]) le fond continu s'étend uniformément dans tout le domaine d'investigation; aucun maximum d'intensité, aucune limite, ne sont mis en évidence. Le renforcement d'intensité visible vers les grandes longueurs d'ondes peut aisément être attribué à la diminution de la dispersion des prismes dans cette région.

III. — Interprétation des résultats.

A. — *Observation de bandes de S_2 au delà de la limite de prédissociation.*

La présence de bandes de $S_2(^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-)$ de niveaux vibrationnels supérieurs à 9 est en contradiction avec les observations de E. Ollson ([140]) ou de S. Leach ([135]) qui tiennent de telles émissions pour impossibles du fait d'une prédissociation due à l'intersection de la courbe d'énergie potentielle de l'état $^3\Sigma_u^-$ avec celle de l'état plus ou moins stable $^1\Sigma_u^-$ au-dessus du niveau $v' = 9$.

Dans un travail indépendant du nôtre, réalisé à la même époque, A. Demerdache et T. M. Sugden ([142]) observent par introduction de SO_2 dans une flamme oxygène-hydrogène, à la pression atmosphérique, des bandes de S_2 de niveaux plus élevés. Les excitations sont interprétées par les réactions :

$$S_2 + H + H \rightarrow S_2^*(^3\Sigma_u^-) + H_2 \qquad (IX,3)$$

la molécule S_2 serait ainsi amenée d'après ces auteurs à l'état $^3\Sigma_u^-{}_{v'=11}$

$$S_2 + H + OH \rightarrow S_2^*(^3\Sigma_u^-)_{v'=13}. \qquad (IX,4)$$

La réaction (IX, 3) est possible dans une flamme atomique d'hydrogène. Elle a d'ailleurs souvent été proposée pour l'excitation des bandes de S_2 ([76]) et semble devoir être considérée comme certaine; cependant même en admettant un rendement énergétique maximum pour cette réaction, il ne paraît pas qu'elle soit capable de porter S_2 dans son niveau $(^3\Sigma_u^-)_{v'=11}$ à 4,52 eV alors que H + H ne peut fournir que 4,47 eV ([143]).

D'un autre point de vue, les hypothèses précédentes appellent les remarques suivantes :

α) L'excitation de S_2 doit être due à d'autres causes que les réactions (IX, 3) et (IX, 4) puisqu'elle se produit dans les flammes atomiques de l'oxygène.

β) La prédissociation de S_2 peut être atténuée à une pression suffisante, de l'ordre de la pression atmosphérique (144).

L'émission de ces niveaux $v' > 9$ semble plutôt faire intervenir un mécanisme de préassociation à partir d'atomes libres de soufre et de molécules S_2 à l'état instable $^3\Pi_u$, les courbes d'énergie potentielle des états $^3\Pi_u$ et $^3\Sigma_u^-$ se recoupant au-dessus du niveau $v' = 11$ de cette dernière

$$S(^3P) + S(^3P) \rightarrow S_2(^3\Pi_u) \text{ molécule instable} \quad (IX,5)$$
$$S_2(^3\Pi_u) + M \rightarrow S_2^*(^3\Sigma_u^-)_{v'=10,11} + M \quad (IX,6)$$

la réaction (IX, 6) se faisant en dehors d'un champ excitateur après un certain nombre de collisions.

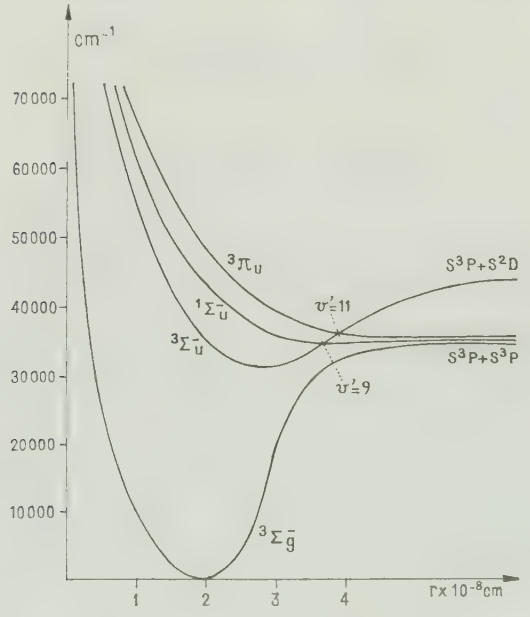


Fig. 54. — Courbes d'énergie potentielle de S_2.

Le mécanisme ci-dessus intervient pour $9 \leqslant v' \leqslant 11$. Pour les bandes de $v' \leqslant 9$ outre la réaction :

$$S_2 \quad H + H \rightarrow S_2(^3\Sigma_u^-)_{v' \leqslant 9} + H_2 \quad (IX,7)$$

un processus identique de préassociation à partir de l'état $(^1\Sigma_u^-)$ est susceptible de donner les réactions :

$$S(^3P) + S(^3P) \rightarrow S_2(^1\Sigma_u, {}^3\Sigma_g^-) \quad (IX,8)$$
$$S_2(^1\Sigma_u^-) + M \rightarrow S_2(^3\Sigma_u^-)_{v'=9,8,7} + M. \quad (IX,8\ bis)$$

Les intensités observées dans les flammes atomiques sont très différentes de celles données par S. Leach (décharge électrique à travers H_2S) (135) où les bandes de niveaux v' relativement élevés de l'état $^3\Sigma_u^-$ sont émises de façon plus intense par rapport à celles de v' faibles. Toutefois la distribution observée diffère aussi de celles des flammes contenant du soufre (145). En fait, il nous semble avoir obtenu des intensités intermédiaires entre celles citées ci-dessus; ceci apparaît en accord avec les multiples origines proposées pour l'excitation de S_2. En particulier l'observation sous une intensité notable des bandes issues des 9e ou 8e niveaux vibrationnels de l'état $^3\Sigma_u^-$ semble confirmer un mécanisme de préassociation par l'intermédiaire de l'état $^1\Sigma_u^-$ de S_2.

B. *Mécanismes réactionnels.*

1) *Flammes atomiques de l'hydrogène avec* H_2S *ou les chlorures de soufre.*

La réaction initiale entre H_2S et un atome d'hydrogène semble devoir être :

$$H_2S + H \rightarrow H_2 + HS \quad (IX,9)$$

réaction exothermique proposée par E. Bohem et K. F. Bonhoeffer (132). SH est produit dans son état fondamental $^2\Pi$: sinon un déplacement isotopique serait observé dans l'émission des bandes de SH par substitution de D_2S à H_2S.

Ce radical SH peut donner lieu à plusieurs réactions :

$$SH + SH \rightarrow S_2 + H_2 + 40 \text{ Kcal} \quad (IX,10)$$
$$SH + SH \rightarrow SH_2 + S(^3P) + 10 \text{ Kcal} \quad (IX,11)$$
$$H + SH \rightarrow S(^3P) + H_2 + 14 \text{ Kcal} \quad (IX,12)$$

(IX, 11) et (IX, 12) seraient responsables de la production de soufre atomique dont la formation semble nécessaire pour interpréter l'excitation de certaines bandes de S_2 issues de niveaux $v'(^3\Sigma_u^+) > 9$.

Les réactions précédentes aboutissent à la formation de molécules S_2; ces dernières peuvent se polymériser ou donner des combinaisons avec des atomes de soufre.

Le cas des chlorures de soufre qui donnent des résultats identiques du point de vue spectroscopique peut s'interpréter par un mécanisme semblable.

Il existe une difficulté pour substituer SCl à SH dans les schémas réactionnels proposés ci-dessus car le radical SCl n'a jamais été détecté jusqu'ici. Nous verrons dans la seconde remarque terminant ce chapitre qu'une espèce labile de très courte durée de vie est mise en évidence dans la photolyse éclair des chlorures de soufre.

2) *Comportement comparé des radicaux* OH *et* SH.

La comparaison entre les réactions données par H_2S d'une part, H_2O de l'autre conduit à constater que dans le premier cas, l'excitation de S_2 et la formation de soufre sont prépondérantes, les émissions

de SH n'étant enregistrées que difficilement. Dans le second cas au contraire, le radical OH est émis principalement, l'excitation du système $^3\Sigma_u^- - ^3\Sigma_g^-$ de O_2 étant inexistante.

Cette différence tient à une double origine :

α) *Thermodynamique.* — La réaction (IX, 10) est exothermique, alors que la réaction semblable :

$$OH + OH \rightarrow O_2 + H_2 - 14 \text{ Kcal} \qquad (IX,13)$$

est endothermique. De même les réactions correspondant à (IX, 11) et (IX, 12) conduisent respectivement à la formation de H_2O_2 et H_2O.

β) *Cinétique.* B. B. Darwent et R. Roberts [146] ont montré que (IX, 10) possède une faible énergie d'activation; celle-ci aurait donc une cinétique très rapide.

C'est également une explication cinétique qui justifie le pouvoir inhibiteur des dérivés du soufre dans une combustion c'est-à-dire une réaction en chaîne : les molécules S_2, S_n catalysent la recombinaison des radicaux « porteurs » de chaînes (H, O, OH) en dissipant leur énergie potentielle sous forme d'énergie lumineuse quantifiée (émission des bandes de S_2) ou non (luminescence bleue).

La plupart des molécules jouent ce rôle de catalyseur [147] mais dans le cas des molécules de soufre les chocs provoquant des recombinaisons seraient particulièrement efficaces.

3) *Emissions quantifiées dans les flammes atomiques d'oxygène.*

L'observation de spectres discrets est surprenante : elle n'a jamais été signalée malgré le nombre relativement grand de travaux réalisés jusqu'ici sur ces réactions de dérivés du soufre avec l'oxygène atomique.

Cette contradiction apparente peut être levée par des considérations cinétiques. La réaction est normalement effectuée en présence d'un excès d'oxygène atomique; la combustion proprement dite a une cinétique très rapide et reste localisée dans un très petit volume à l'intérieur du conduit d'arrivée du combustible. L'oxygène atomique en excès provoque avec les particules de soufre résultantes, une réaction secondaire de cinétique lente responsable de l'émission continue et masquant par son ampleur la flamme proprement dite. Lorsque la proportion de CS_2 est telle qu'elle nécessite la consommation de tous les atomes d'oxygène, ces derniers deviennent facteur limitant de la combustion et impliquent une cinétique plus lente, un développement spatial plus étendu de la réaction et la suppression des réactions secondaires.

L'apparition de CS jusqu'à un niveau supérieur $(^1\Pi)_{v'=5}$ nécessitant un minimum de 127 kcal est inattendue. L'oxygène à l'état atomique en est certainement responsable : aucune autre flamme du système $CS_2 + O_2$ ne présente cette excitation [24] à l'exception toutefois des flammes froides qui pour une gamme de concentrations relatives du mélange présentent l'émission en non équilibre thermodynamique des bandes de CS [148].

L'obtention de CS a un état $^1\Pi$ ne peut s'expliquer par un simple transfert d'énergie; la recombinaison catalytique des atomes d'oxygène sur ce radical ne peut fournir que 117 kcal insuffisante pour exciter $CS(^1\Pi)_{v'=5}$.

Aucun des mécanismes proposés jusqu'ici comme réactions possibles entre CS_2 et les atomes d'oxygène [36] ne permet de tenir compte des faits expérimentaux spectroscopiques :

$$CS_2 + O \rightarrow COS + S + 47 \text{ kcal} \qquad (IX,14)$$

suivie de :

$$COS + O \rightarrow CO_2 + S. \qquad (IX,14\ bis)$$

Une autre réaction possible :

$$CS_2 + O \rightarrow CS + SO + 19 \text{ kcal} \qquad (IX,15)$$

justifie la formation de CS, mais non son excitation.

Dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus (excès de CS_2) le mécanisme réactionnel semble être :

$$CS_2 + O + O \rightarrow CS_2^* + O_2 \qquad (IX,16)$$

la possibilité de collision entre deux molécules électroniquement excitées est grande en égard à la concentration importante de CS_2 introduite; aussi (IX, 16) serait suivie de :

$$CS_2^* + CS_2^* \rightarrow CS^* + CS_2 + S \qquad (IX,17)$$

qui apparaît énergétiquement plus possible que :

$$CS_2^* + CS_2^* \rightarrow CS^* + CS + 2\,S. \qquad (IX,18)$$

Dans cette hypothèse l'excitation d'un radical CS demande quatre atomes d'oxygène, soit l'apport d'une énergie équivalente à 234 kcal.

La formation de soufre à l'état atomique $S(^3P)$ justifie l'obtention de S_2 à des niveaux vibrationnels $(^3\Sigma_u^-)_{v'>9}$ par l'intermédiaire du mécanisme de préassociation proposé ci-dessus.

Le fond continu enregistré a des caractéristiques identiques à celui obtenu dans la pyrolyse de CS_2 par onde de choc [31], il peut être attribué à la décomposition :

$$CS_2^* \rightarrow CS + S.$$

Le déplacement vers le violet de l'émission étant un effet purement thermique, ce même fond continu est signalé dans la flamme atomique d'hydrogène sur CS_2 [133] où il pourrait être justifié par la même réaction.

Dans le cas des chlorures de soufre la réaction initiale dans la flamme donnant lieu à l'émission quantifiée du système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 serait du modèle :

$$Cl_2S_2 + O + O \rightarrow 2\,Cl. + 2\,S. + O_2 \quad (IX,19)$$

les atomes de soufre se recombinant ensuite par l'intermédiaire des états $^3\Pi_g$ et $^1\Sigma_u$ instables, $^3\Sigma_u^-$ et $^3\Sigma_g^-$ stables.

Remarques sur l'émission de la luminescence bleue.

Cette émission constituait jusqu'ici la seule émission connue des flammes atomiques d'oxygène sur des dérivés du soufre.

Il s'agit d'un phénomène secondaire provoqué par la réaction d'un excès d'oxygène atomique avec les produits de la combustion. Expérimentalement ce point de vue est confirmé par la localisation de cette luminescence au voisinage du dépôt de soufre sur lequel un courant d'oxygène atomique est envoyé.

Plusieurs interprétations en ont été proposées jusqu'ici :

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3 + h\nu \text{ non quantifié} \quad (IX,20)$$

par analogie avec la réaction bien connue ([141]) :

$$NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu \quad (IX,20\ bis)$$

et ultérieurement, M. Charton ([76]) a émis l'hypothèse que la réaction responsable est :

$$SO + O \rightarrow SO_2 + h\nu \quad (IX,21)$$

par analogie avec :

$$CO + O \rightarrow CO_2 + h\nu \quad (IX,21\ bis)$$

alors que R. G. W. Norrish ([149]) proposait :

$$S + O \rightarrow SO + h\nu. \quad (IX,22)$$

Pour une part très importante, ces réactions ont été déduites par les auteurs cités ci-dessus d'après l'étude des limites et des maxima du fond continu dont les caractéristiques paraissent variables avec les dispositifs d'enregistrement photographique.

Cependant dans une étude récente L. Herman, J. Akriche et H. Grenat ont montré que la réaction :

$$SO(X^3\Sigma) + O(^3P) + M \rightarrow SO_2 + M + h\nu \quad (IX,23)$$

est responsable d'une phosphorescence continue s'étendant jusqu'à 2 300 Å, avec un maximum d'intensité à 2 750 Å et un autre secondaire à 4 400 Å, et d'intensité faible vers les grandes longueurs d'onde à partir de 3 100 Å.

La comparaison de ce dernier spectre avec celui résultant de notre travail conduit à penser que la réaction (IX, 23) n'est pas seule responsable de l'émission continue bleue, mais plutôt que celle-ci peut avoir pour origine des collisions inélastiques d'atomes d'oxygène avec des molécules de soufre ou des composés oxygène-soufre instables formés comme intermédiaires. Des réactions du type suivant peuvent avoir lieu :

$$S_n + O \rightarrow S_nO \quad (IX,24)$$

suivie de :

$$S_nO + O \rightarrow S_nO_2 + h\nu \quad (IX,25)$$

ou

$$S_nO + O \rightarrow S_{n-1} + SO_2 + h\nu. \quad (IX,26)$$

Remarque sur l'apparition d'une espèce transitoire dans la photolyse éclair des chlorures de soufre.

La nécessité d'envisager l'existence d'une espèce intermédiaire entre les chlorures de soufre et le soufre, pour interpréter les réactions de l'hydrogène sur les chlorures de soufre, nous conduit à présenter rapidement les résultats d'une étude en photolyse éclair en milieu isotherme ([56]), c'est-à-dire fortement dilué dans un gaz inerte, d'un mélange de $Cl_2S + Cl_4S$.

Il s'agit d'un spectre obtenu dans le cadre d'une étude générale sur la décomposition photochimique des halogénures de soufre qui ne rentre pas dans le domaine du présent travail.

On part de Cl_2S pur mais la nécessité de geler le produit dans les manipulations de vide entraîne une dismutation de ce corps de telle sorte que le gaz photolysé est composé d'un mélange de Cl_2S et Cl_4S, ce dernier étant beaucoup plus volatil, la dissociation du produit non dilué dans l'argon donne une augmentation de pression — après retour aux conditions normales de température — supérieure à 75 % qui indique que le mélange contient plus de 75 % de Cl_4S.

Ce mélange gazeux dilué dans trente fois son volume d'argon permet d'observer une absorption de cinq bandes, sans structure de rotation, mais nettement dégradées vers le rouge (cf. enregistrement microdensitométrique fig. 55). Elles forment très grossièrement une progression.

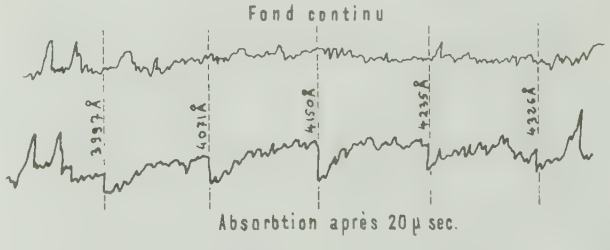


Fig. 55. — Enregistrement microdensitométrique des cinq bandes apparaissant après l'activation photochimique isotherme du mélange $Cl_2S + Cl_4S$.

TABLEAU XIV *bis*

Nouvelles bandes attribuées à une séquence du radical ClS.

λ en Å	ν cm^{-1}	λ en Å	cm^{-1}
3 997	25 012	4 235	23 606
4 071	24 557	4 326	23 110
4 150	24 090		

Ces bandes apparaissent après un délai très court de l'ordre de 2μs et disparaissent pratiquement au-dessus de 150 μs, après la production de l'éclair photolytique. D'autre part leur apparition précèdent celles des bandes de S_2.

Dans ces conditions il semble que par analogie avec ClO ([62]) et GeH (molécule à 33 électrons) ([151]), il s'agit d'une absorption à partir du niveau $^2\Pi_{3/2v''=0}$ du radical inconnu ClS, plutôt que d'un radical polyatomique ClS_2 attribué à des bandes absorbées dans le même domaine de longueur d'onde dans la photolyse de Cl_2S_2 ([152]) où la formation initiale de ClS_2 est possible.

Le fait que la molécule isoélectronique GeH émette sensiblement dans la même région spectrale est un argument à l'appui de cette hypothèse ([151]).

CHAPITRE X

RÉACTIONS DE L'AZOTE ACTIVÉ SUR DES DÉRIVÉS DU SOUFRE IDENTIFICATION D'UN NOUVEAU SYSTÈME DU RADICAL NS

I. — Travaux antérieurs.

Comme pour les réactions envisagées au chapitre précédent, l'action de l'azote activé sur H_2S et CS_2 est connue depuis longtemps : R. J. Strutt et A. Fowler ([86]) ont observé l'émission de CN et d'impuretés SO et SO_2 dans la flamme de CS_2. R. J. Strutt ([154]) a décrit une luminescence bleue lorsque H_2S ou la vapeur de soufre sont envoyés dans un jet d'azote activé. Les produits solides jaunes et bleus de ces réactions ont été attribués respectivement à N_4S_4 et à un polymère de NS.

Les cinétiques de ces réactions ont été étudiées par R. A. Westbury et C. A. Winkler ([155]) qui ont observé l'émission d'un fond continu entre 4 200 Å et 6 400 Å accompagné, pour les plus faibles débits de CS_2, des bandes du radical CN. Dans un travail très récent J. A. S. Bett et C. A. Winkler ([156]) ont mis en évidence que le radical NS est formé dans la phase initiale de la réaction de l'azote atomique sur la vapeur de soufre; ce radical est ensuite rapidement détruit par les atomes $N(^4S)$ en excès. L'analyse infrarouge des produits de la réaction montre que, outre N_4S_4, deux autres sulfures d'azote sont formés.

Ce chapitre est consacré à l'étude spectroscopique des flammes atomiques d'azote sur CS_2, H_2S, D_2S et les chlorures de soufre : Cl_2S et Cl_2S_2.

La réaction de H_2O avec l'azote activé n'ayant fait, jusqu'ici l'objet d'aucun travail, est réalisée dans le cadre de cette étude pour une comparaison avec H_2S.

II. — Résultats expérimentaux.

A. *Considérations générales.*

Les réactions avec H_2S et CS_2 sont réalisées avec un appareil à flamme atomique classique alors que celles des chlorures de soufre sont menées à partir d'une cavité résonnante à ondes centimétriques comme générateur d'azote actif; le meilleur rendement en gaz activé joint à l'utilisation d'un matériel spectrographique plus approprié (spectrographe à prisme de verre) nous conduit à accorder une plus grande valeur aux résultats spectroscopiques nouveaux obtenus avec cette dernière technique.

1) *Flammes avec* H_2S *et* D_2S, H_2O *et* D_2O.

L'arrivée d'un très faible débit de H_2S dans la chambre à réaction entraîne un raccourcissement du dard autour duquel apparaît une luminescence bleu-grisâtre. Dans le piège on observe la formation d'un dépôt jaunâtre stable, d'aspect différent de celui du soufre. Lorsque D_2S est substitué à H_2S ces dépôts deviennent, en grande partie, bleus. De tels produits sont observés dans toutes les réactions identiques signalées jusqu'ici ([154, 156]). Malgré les différences de couleur il semble s'agir du polymère $(SN)_x$, les variations de la quantité de soufre insérée dans ce polymère étant à l'origine de celles des couleurs.

En opérant dans les mêmes conditions mais en substituant H_2O à H_2S le seul phénomène apparent est un raccourcissement du dard.

2) *Flammes des chlorures de soufre.*

Une flamme bleu grisâtre d'intensité plus importante que les précédentes apparaît; elle est toujours bien localisée dans la chambre à réaction. Les produits jaunes et bleus sont observés dans le piège.

3) *Flamme de* CS_2.

Dès l'introduction d'un très faible débit de CS_2 dans la chambre, le dard de l'azote s'entoure d'une luminescence bleue très diffuse. Un dépôt de soufre se forme immédiatement sur les parois de l'appareil et la plaque de quartz, gênant les observations. Dans le piège un dépôt de radicaux polymérisés $(CS)_x$ se forme, parfois explosif au réchauffement à la température ordinaire.

B. *Résultats spectroscopiques.*

1) *Flammes de* H_2S *et* D_2S, H_2O *et* D_2O.

α) H_2S et D_2S. Un spectre caractéristique de la réaction ne peut être enregistré qu'en focalisant l'extrémité du dard sur la fente du spectrographe

avec un temps de pose de 10 hrs. En centrant au-dessus il n'apparaît, sous une intensité réduite, que les émissions du dard de l'azote; en dessous, seul le premier système positif de N_2 peut être mis en évidence.

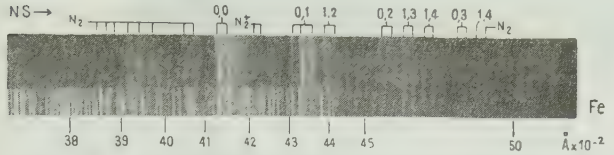


Fig. 56. — Spectre de la flamme atomique azote — H_2S.

Quinze bandes inconnues dégradées vers le rouge sont obtenues. Nous les attribuons toutes à un nouveau système du radical NS : l'identification de ces émissions est discutée en détail dans la seconde partie de ce chapitre. Une bande à 4 310,3 Å que nous avions initialement ([157]) attribuée à un satellite d'une transition de NS a été par la suite identifiée à la bande 1,13 émise normalement sous une intensité très grande dans le système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2.

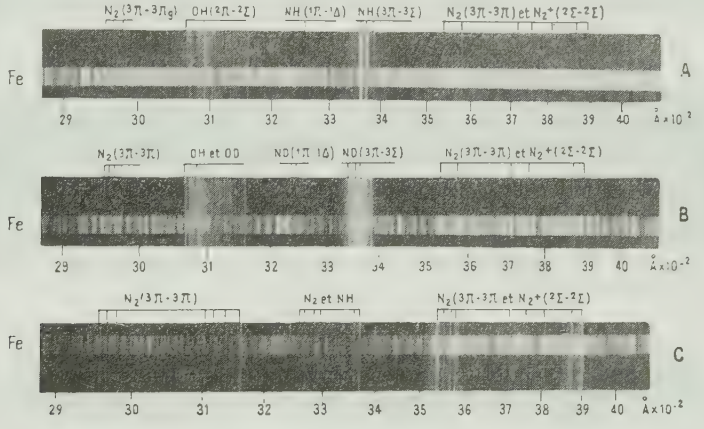
Avec l'eau lourde ND et OD se substituent à NH et OH.

On peut conclure que ces deux radicaux à l'état excité sont les émetteurs principaux de la flamme atomique azote — H_2O. Ce résultat est en opposition avec les observations précédentes sur H_2S où c'est la molécule NS (correspondant ici à NO) qui est responsable de l'émission principale.

2) *Flammes des chlorures de soufre.*

La réaction, beaucoup plus lumineuse que celle correspondante avec H_2S, donne un spectre intense avec des temps de pose variant entre une et trois heures. Vingt deux bandes du nouveau système $^2\Pi — {}^2\Pi$ de NS sont dénombrées. Les émissions présentent une structure rotationnelle fine apparente; en plus, un nombre important de bandes du système $^3\Sigma_u^- — {}^3\Sigma_g^-$ de S_2 sont caractérisées avec des $v'(^3\Sigma_u^-) \leqslant 4$.

L'aspect des nouvelles bandes de NS rappelle beaucoup plus celui des bandes de S_2, mais ces dernières ont une tête moins bien marquée et une structure rotationnelle plus grossière.



A *Flamme atomique d'azote et d'eau*
B " " *d'azote et d'eau lourde*
C *Spectre du dard de l'azote contenant des traces d'eau*

Fig. 57.

Dans l'expérience complémentaire effectuée en remplaçant H_2S par D_2S, l'absence de déplacement isotopique permet d'exclure la présence de l'hydrogène dans l'émetteur responsable des nouvelles bandes.

β) H_2O et D_2O. — Le spectre de la réaction est essentiellement constitué par les systèmes suivants :

$^3\Pi — {}^3\Sigma^-$ de NH émis de façon intense. Il est accompagné par l'émission peu importante des bandes $^1\Pi — {}^1\Delta$ de cette même molécule.

$^2\Sigma — {}^2\Pi$ de OH sous une intensité importante.

$^2\Sigma — {}^2\Pi$ de NO faiblement.

3) *Flamme de* CS_2.

Un spectre pris avec une pose de 2 h se caractérise par la présence des systèmes :

violet $^2\Sigma^+ — {}^2\Sigma^+$ de CN sous une intensité moyenne.

$^1\Pi — {}^1\Sigma^+$ de CS. Ce dernier est émis fortement mais avec une structure rotationnelle peu développée. Les bandes ont pour origine des niveaux vibrationnals de l'état supérieur $^1\Pi$ compris entre 0 et 4.

Il n'a été mis en évidence aucune bande due aux radicaux NS ou C_2.

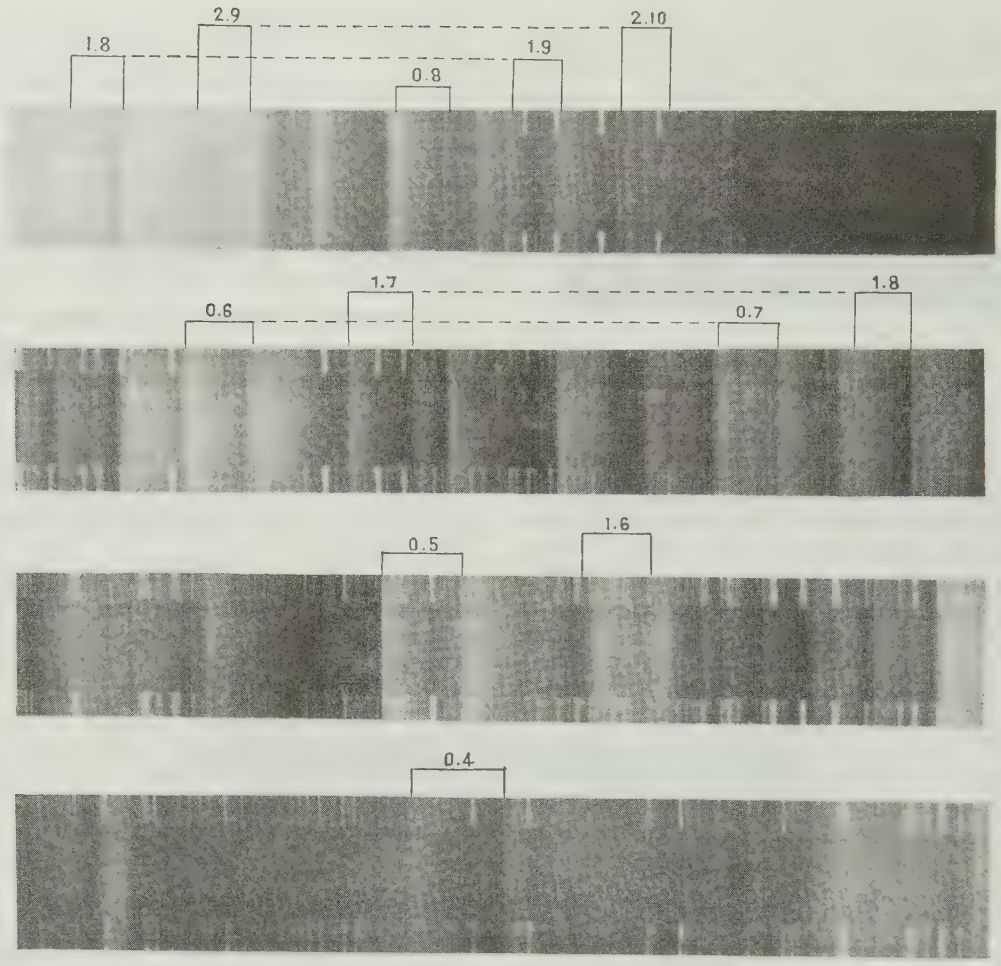
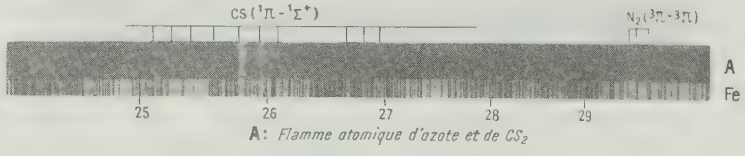


Fig. 58. — Spectre de la flamme atomique d'azote sur le dichlorure de soufre. Les bandes non repérées sur le spectre appartiennent au système $^3\Sigma^- — ^3\Sigma^-$ de S_2.



A: *Flamme atomique d'azote et de CS_2*

Fig. 59.

III. — Étude vibrationnelle d'un nouveau système du radical NS.

A. *Considérations bibliographiques.*

Depuis 1962 où nous avons signalé l'existence de ce système de bandes ([157]) un nombre important de travaux ont été effectués sur le radical NS; ceux-ci ayant entraîné un bouleversement de la nomenclature généralement admise pour les états électroniques de NS, il apparaît utile, dans le but de clarifier le problème, d'exposer un historique de la découverte des systèmes électroniques de cette molécule.

A. Fowler et C. J. Bakker ([158]) ont découvert dans le spectre d'une décharge à travers un tube contenant du soufre et des traces d'azote, deux systèmes de bandes; par analogie avec les systèmes correspondants de la molécule NO ils ont été appelés β et γ; ceux-ci étaient attribués respectivement à des transitions vers l'état fondamental $X^2\Pi$: $^2\Pi — X^2\Pi$ et $^2\Sigma — X^2\Pi$. Un certain nombre de bandes observées dans ce spectre, n'ont pas été classées et attribuées à NS ou NS^+.

L'attribution du système γ a été confirmée par P. B. Zeeman ([159]) puis par R. F. Barrow, A. R. Downie et R. K. Laird ([160]). Par contre en 1954 R. F. Barrow, G. Drummond et P. B. Zeeman ([161])

ont proposé une transition $^2\Delta - X^2\Pi$ pour le système β et montré que quatre des bandes non classées formaient une progression attribuée à un système $^2\Pi - X^2\Pi$ de NS. L'étude de ce dernier a été reprise simultanément par M. M. Patel ([162]) et N. A. Narasimham et K. Srikameswaran ([163]); ceux-ci, grâce à l'utilisation d'azote isotopique, en ont modifié l'attribution électronique et ont montré qu'il s'agit d'un second système $^2\Sigma - X^2\Pi$.

Alors que les systèmes électroniques signalés ci-dessus sont mis en évidence dans des décharges, le système de bandes étudié ici est observé dans une flamme atomique, c'est-à-dire une réaction chimiluminescente ([157, 164, 165]). Seules des bandes de faibles énergies vibrationnelles relatives au niveau électronique supérieur sont émises. Un système $^2\Sigma - ^2\Pi$ ou $^2\Pi - ^2\Pi$ a été proposé. Ultérieurement quatre niveaux vibrationnels élevés de ce système ont été découverts dans une décharge d'hyperfréquences par N. A. Narasimham et K. Srikameswaran. Le lien entre ces dernières émissions et les nôtres a été établi par J. J. Smith ([166]) et B. Meyer ([167]) grâce à des déplacements isotopiques avec ^{34}S et ^{15}N.

B. — *Analyse vibrationnelle du nouveau système de bandes.*

1) *Classement.*

La longueur d'onde des têtes des nouvelles bandes est mesurée avec une précision de 0,2 Å soit en moyenne 3 cm^{-1}. Les bandes se groupent par deux avec un $\Delta\nu$ (ν nombre d'onde) variant entre 126 et 136 cm^{-1} semblant ainsi définir deux sous-systèmes d'une molécule diatomique lorsque le moment orbital et le moment de spin sont tous deux fortement couplés à l'axe internucléaire (cas *a* de Hund).

Ainsi qu'on peut le voir sur les tableaux ci-contre XV et XVI, chacun des deux sous-systèmes se classe d'une façon très convenable en un tableau à double entrée de Deslandres ([53]) définissant deux progressions verticales et un fragment d'une troisième. Le caractère diatomique de l'émetteur se trouve ainsi confirmé.

On remarque que chacune des bandes du premier sous-système apparaît légèrement plus intense que la bande correspondante du second.

Les résultats expérimentaux précédents conduisent aux conclusions suivantes :

a) L'émetteur de ces bandes est diatomique.

b) Il ne contient pas d'hydrogène : absence de déplacement isotopique lorsque D_2S est substitué à H_2S d'une part, apparition des mêmes bandes dans les flammes des chlorures de soufre et même de la vapeur de soufre ([168]) de l'autre.

c) Il présente une structure vibrationnelle du type doublet impliquant que l'un des deux états électroniques — au moins — mis en jeu dans la transition, est régi par le cas (*a*) de Hund.

Dans ces conditions, le système diatomique ne peut qu'appartenir à la molécule NS, l'application des règles de corrélation entre états atomiques et moléculaires ([53]) aux atomes $N(^4S)$ et $S(^3P)$ présents dans le système indique que seule la molécule NS peut être dans un état doublet alors que les autres molécules présentes N_2 et S_2 sont dans des états impairs.

TABLEAU XV

Schéma de Deslandres du nouveau système $^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$ *de* NS.
Système $^2\Pi_{1/2} - ^2\Pi_{1/2}$ (A)

$v' \rightarrow$ / v'' ↓	0	1	2	$v' \rightarrow$ / v'' ↓	0	1	2
4	25 355			4	3 943,0		
	1 144						
5	24 211			5	4 129,2		
	1 132						
6	23 079 *795*	23 874		6	4 331,8	4 187,4	
	1 116	*1 118*					
7	21 963 *793*	22 756		7	4 551,8	4 393,3	
	1 098	*1 104*					
8	20 865 *787*	21 652		8	4 791,5	4 617,3	
		1 085					
9		20 567 *784*	21 351	9		4 860,8	4 682,3
			1 072				
10			20 279	10			4 929,7

TABLEAU XVI

Schéma de Deslandres du nouveau système $^2\Pi_{3/2} — {}^2\Pi_{3/2}$ de NS.
Système $^2\Pi_{3/2} — {}^2\Pi_{3/2}$ (B)

$v' \rightarrow$ / v'' ↓	0	1	2	$v' \rightarrow$ / v'' ↓	0	1	2
4	25 220			4	3 964,0		
	1 145						
5	24 075			5	4 152,5		
	1 130						
6	22 945 797	23 742		6	4 357,0	4 210,7	
	1 116	*1 118*					
7	21 829 795	22 624		7	4 579,8	4 418,8	
	1 100	*1 101*					
8	20 729 794	21 523		8	4 822,7	4 644,8	
		1 084					
9		20 439 786	21 225	9		4 891,2	4 710,0
			1 067				
10			20 158	10			4 959,4

La réalisation du déplacement isotopique — pour les plus intenses de ces bandes — avec ^{15}N et ^{31}S ([167]) a confirmé cette attribution et entraîné une translation de quatre quanta vibrationnels vers les grands v'' (relatifs à l'état inférieur) par rapport à la classification initialement proposée ([157]).

2) *Constantes vibrationnelles.*

On peut en première approximation appliquer à des têtes de bandes les relations (V, 1 et V, 2) :

$$\nu_{v',v''} = \nu_e + G'_{(v'+1/2)} - G''_{(v''+1/2)} \qquad (V,1)$$

$$G_{(v+1/2)} = \omega_{e(v+1/2)} - \omega_e x_{e(v+1/2)^2} \ldots \qquad (V,2)$$

La différence entre deux fréquences de têtes de bandes voisines situées sur la même colonne verticale, c'est-à-dire possédant le même niveau vibrationnel supérieur, est :

$$\begin{aligned}\Delta G''_{(v''+1/2)} &= G''_{(v''+3/2)} - G''_{(v''+1/2)} \\ &= \omega''_{e(v''+3/2)} - \omega''_e x''_{e(v''+3/2)} - \omega''_{e(v''+1/2)} + \omega''_e x''_{e(v''+1/2)} \\ &= \omega''_e - \omega''_e x''_e (2v'' + 2) \qquad (X,1)\end{aligned}$$

on peut définir alors :

$$\Delta^2 G''_{(v''+1/2)} = \Delta G''_{(v''+1/2)} - \Delta G''_{(v''+3/2)} = 2\omega''_e x''_e \qquad (X,2)$$

de même pour une progression horizontale :

$$\Delta G'_{(v'+1/2)} = \omega'_e - \omega'_e x'_e (2v' + 2) \qquad (X,3)$$

$$\Delta^2 G'_{(v'+1/2)} = 2\omega'_e x'_e. \qquad (X,4)$$

Dans un système diatomique les $\Delta G_{(v+1/2)}$ correspondant à une même valeur de v sur une progression horizontale ou verticale sont donc sensiblement égaux et tous les $\Delta^2 G_{(v+1/2)}$ correspondant soit à l'état supérieur, soit à l'état inférieur ont sensiblement la même valeur.

L'analyse vibrationnelle des niveaux inférieurs des deux sous-systèmes donne dans les progressions verticales :

Sous-système A
$\Delta G''_{(4+1/2)} = 1\,144$ $\Delta G''_{(5+1/2)} = 1\,132$ $\Delta G''_{(6+1/2)} = 1\,117$ $\Delta G''_{(7+1/2)} = 1\,101$ $\Delta G''_{(8+1/2)} = 1\,085$
$\Delta^2 G''_{(4+1/2)} = 12$ $\Delta^2 G''_{(5+1/2)} = 15$ $\Delta^2 G''_{(6+1/2)} = 16$ $\Delta^2 G''_{(7+1/2)} = 16$

soit une valeur moyenne $\Delta^2 G'' \sim 15$ cm^{-1}.
On peut en déduire :

$$\omega''_e x''_e = \frac{\Delta^2 G''}{2} \sim 7{,}5 \text{ cm}^{-1} \qquad (X,5)$$

et comme :

$$\omega''_e = \Delta G''_{(v''+1/2)} + (v'' + 1)\Delta^2 G'' \qquad (X,6)$$

$$\omega''_e = 1\,144 + 75{,}5 \sim 1\,219 \text{ cm}^{-1}$$

Sous-système B
$\Delta G''_{(4+1/2)} = 1\,145$ $\Delta G''_{(5+1/2)} = 1\,130$ $\Delta G''_{(6+1/2)} = 1\,117$ $\Delta G''_{(7+1/2)} = 1\,101$ $\Delta G''_{(8+1/2)} = 1\,084$
$\Delta^2 G''_{(4+1/2)} = 15$ $\Delta^2 G''_{(5+1/2)} = 13$ $\Delta^2 G''_{(6+1/2)} = 16$ $\Delta^2 G''_{(7+1/2)} = 17$

soit une valeur moyenne : $\Delta G'' \sim 15$ cm^{-1} qui entraîne :

$$\omega''_e x''_e \sim 7{,}5 \text{ cm}^{-1}$$

et

$$\omega''_e = 1\,145 + 75 \sim 1\,220 \text{ cm}^{-1}.$$

Les constantes vibrationnelles de l'état supérieur peuvent de même être évaluées sur les progressions horizontales :

Sous-système A
$\Delta G''_{(0+1/2)} = 792$ $\Delta G'_{(1+1/2)} = 784,$
$\Delta^2 G' = 8.$

Soit

$$\omega'_e x'_e \sim 4 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \omega'_e = 792 + 8 \sim 800 \text{ cm}^{-1},$$

Sous-système B $\left\{ \begin{array}{l} \Delta G'_{(0+1/2)} = 795, \quad \Delta G'_{(1+1/2)} = 786, \\ \Delta^2 G' = 9. \end{array} \right.$

Soit

$$\omega'_e x'_e \sim 4{,}5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \omega'_e = 795 + 9 \sim 804 \text{ cm}^{-1}.$$

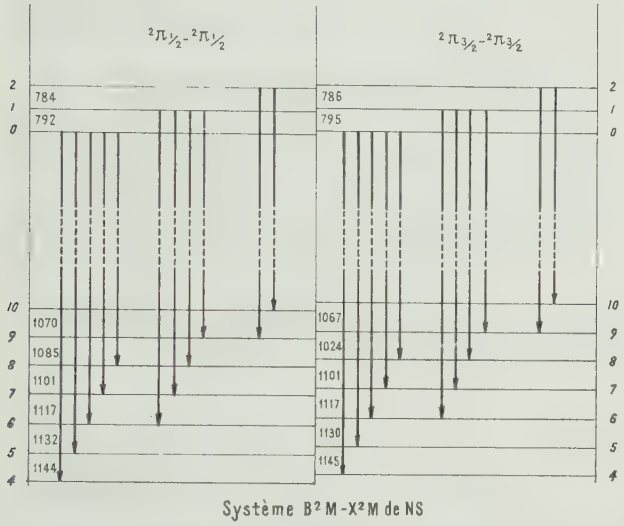


Fig. 60. — Diagramme des bandes du nouveau système $^2\Pi$ — $^2\Pi$ de NS observées.

3) *Attribution du système de bandes à une transition* $^2\Pi$ — $^2\Pi$.

Ainsi qu'on le voit sur le tableau XVIII les constantes vibrationnelles des états inférieurs sont très voisines de celles déterminées pour les sous niveaux fondamentaux de NS ($^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$).

Le fait que la transition d'un faible niveau vibrationnel de l'état supérieur vers l'état inférieur donne des bandes intenses pour des quanta de vibration relativement élevés des états inférieurs implique d'après le principe de Franck-Condon ([49]) un élargissement important de la distance internucléaire dans l'excitation de l'état supérieur. On peut alors penser que ce niveau supérieur est également un état $^2\Pi$ par analogie avec le système $B^2\Pi$ — $X^2\Pi$ de la molécule NO. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse rotationnelle des bandes obtenues dans une décharge d'hyperfréquences ([166]) : 7,0 — 8,0 — 9,0 et 10,0 (qui ne figurent pas dans nos tableaux XV et XVI).

Les tableaux XVII et XVIII ci-dessous donnent les valeurs comparées des constantes moléculaires des états $B^2\Pi_{1/2}$ et $B^2\Pi_{3/2}$ (tableau XVII) et $X^2\Pi_{1/2}$ et $X^2\Pi_{3/2}$ (tableau XVIII) obtenues dans les publications citées ci-dessus et par le présent travail. L'énergie d'excitation électronique T_0 du nouveau système est calculée en prenant pour écart de doublet dans le système fondamental de NS : 221 cm^{-1} ([169]); on trouve alors un écart correspondant à 95 cm^{-1} pour le système $B^2\Pi$.

TABLEAU XVII

Constantes de l'état $B^2\Pi$ *de* NS. *Etats* $B^2\Pi_{1/2}$ *et* $B^2\Pi_{3/2}$ *de* NS

	T_0	ω_e	$\omega_e x_e$	A	B_e	r_e
Valeurs résultant du présent travail.	30 171	804	4,5	95		
	30 076	800	4			
Référence ([166])		803	3,8	73	0,6 030	1,703 Å
		797	3,6		0,5 898	
Référence ([167])	30 190	800	4	85	0,612	1,68 Å
	30 105					

TABLEAU XVIII

Constantes de l'état $X^2\Pi$ *de* NS. *Etats* $X^2\Pi_{1/2}$ *et* $X^2\Pi_{3/2}$.

	T_0	ω_e	$\omega_e x_e$	A	B_e	r_e
Valeurs résultant du présent travail.	—	1 220	7,5			
	0	1 219	7,5			
Référence ([169])	221	1 218	7,3	221		
	0	1 221	7,9			
Référence ([167])	223	1 219	7,5	223	0,7 736	1,496 Å
	0					

Il convient de signaler ici que J. J. Smith et B. Meyer ([167]), en reprenant notre travail indiquent un nombre plus important de bandes attribuées à ce système, dans une région de transition entre les bandes de flamme atomique et celles de décharge d'hyperfréquences ([166]). Le fait que les valeurs ΔG pour chaque colonne diffèrent de celles observées pour les bandes de v'' plus élevé conduit à considérer l'existence de ces bandes comme problématique car la confusion avec des bandes de S_2 reste très possible, d'autant plus que la plupart d'entre elles sont observées sur des spectres où S_2 est obtenu jusqu'au niveau vibrationnel supérieur $v' = 9$.

4) *Energie de dissociation des états électroniques.*

La détermination de l'énergie de dissociation est

particulièrement intéressante pour deux raisons; elle permet :

a) une représentation approchée des courbes d'énergie potentielle de la molécule.

b) la caractérisation des états énergétiques des atomes résultant de la dissociation des différents états électroniques.

Pour le niveau inférieur $X^2\Pi$ on sait, a priori, que

$$NS(X^2\Pi) \rightarrow N(^4S) + S(^3P);$$

quant au niveau supérieur $B^2\Pi$ on peut supposer que par analogie avec le premier niveau excité $^2\Pi$ de NO ([170]) la dissociation a lieu suivant :

$$NS(B^2\Pi) \rightarrow N(^2D) + S(^3P). \qquad (X,7)$$

L'énergies de dissociation peut se définir pour une molécule stable possédant v niveaux vibrationnels quantifiés par :

$$D_0 = \sum_0^v \Delta G_{(v+1/2)}. \qquad (X,8)$$

Si l'on considère que $\Delta G_{(v+1/2)}$ est une fonction linéaire de v — ce qui est le cas lorsqu'on néglige dans l'expression (V, 2) les termes du troisième degré et de degré supérieur — D_0 est donné par la relation :

$$D_0 = \frac{\omega_0^2}{4\omega_0 x_0} \sim \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} - \frac{1}{2}\omega_e. \qquad (X,9)$$

En réalité cette formule est grossièrement approchée, les termes de degré supérieur de la relation (V, 2) cessant d'être négligeables à mesure que v s'élève. Toutefois — en première approximation — D_0 peut être évalué à partir des constantes vibrationnelles de la molécule — grâce à la relation (X, 9) simplifiée

$$D_0 \sim \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}. \qquad (X,10)$$

C'est la formule de Birge-Sponer dans laquelle D_0 est généralement obtenu avec un excès moyen de l'ordre de 10 % ([53]).

(X, 10) appliquée aux états électroniques $X^2\Pi$ et $B^2\Pi$ de NS donne :

$$D_0(X^2\Pi) \sim 48\,000 \text{ cm}^{-1} \sim 6 \text{ eV} \qquad (X,11)$$
$$D_0(B^2\Pi) \sim 40\,000 \text{ cm}^{-1} \sim 5 \text{ eV}. \qquad (X,11)$$

Compte tenu de la valeur de T_0 déterminée (tableau XVII) on voit que la différence énergétique entre les niveaux de dissociation des deux systèmes est de l'ordre de 22 000 cm^{-1}, tout à fait en accord avec l'énergie nécessaire pour porter $N(^4S)$ dans l'état $N(^2D)$ (19 230 cm^{-1}).

Notre hypothèse concrétisée par la réaction (X, 7) se trouve ainsi confirmée.

5) *Structure électronique de* $NS(B^2\Pi)$.

Le nouvel état de $NS(B^2\Pi)$ mis en évidence de façon sélective dans une réaction chimiluminescente se dissocie donc suivant un atome excité $N(^2D)$ et l'atome de soufre dans son état fondamental (^3P).

La structure électronique de l'état excité peut être déduite de celle de l'état fondamental $X^2\Pi$. Cette dernière est, par analogie avec $NO(X^2\Pi)$ et le nouveau radical NSe que nous avons récemment découvert ([171]).

$$NS[KKL(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(v\pi)] \rightarrow X^2\Pi.$$

L'augmentation de la distance internucléaire dans le nouvel état excité $B^2\Pi$ peut être attribuée à l'excitation d'un électron d'une orbitale $w\pi$ à une orbitale $v\pi$ antiliante. On aurait :

$$KKL(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^3(v\pi)^2 \rightarrow B^2\Pi$$

qui devrait être la configuration électronique la moins excitée de NS après l'état $X^2\Pi$.

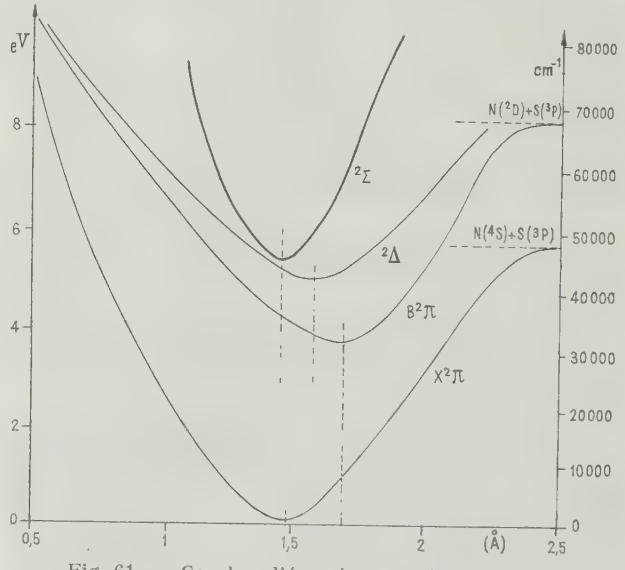


Fig. 61. — Courbes d'énergie potentielle de NS.

Ci-dessus les courbes d'énergie potentielle de NS; elles sont tracées à partir des constantes de vibration déterminées dans le présent travail pour les états $X^2\Pi$ et $B^2\Pi$, et d'après les récentes publications de N. A. Narasimham et K. Srikameswaran pour les états $^2\Delta$, $A^2\Sigma$ et $C^2\Sigma$ ([163, 169]).

IV. — Mécanismes réactionnels.

A. *Flammes atomiques azote*/H_2S *et* H_2O.

La réaction initiale paraît être :

$$H_2S + N \rightarrow NS(X^2\Pi) + H_2 + 55 \text{ kcal} \qquad (X,12)$$

plutôt que :

$$H_2S + N \rightarrow NH + SH - 6 \text{ kcal.} \qquad (X,13)$$

En effet (X, 12) rend compte de la formation importante de sulfure d'azote et la production de SH dans la réaction (X, 13) aurait entraîné une importante formation de soufre d'après la réaction :

$$SH + SH \rightarrow S_2 + H_2.$$

Cette réaction peut se produire par l'intermédiaire d'un complexe d'addition :

$$N.SH_2 \rightarrow NS(X^2\Pi) + H_2. \qquad (X,14)$$

La présence du soufre dans les produits de réaction est expliquée par les deux réactions exothermiques :

$$NS + NS \rightarrow N_2 + S_2 + 96 \text{ kcal} \qquad (X,15)$$

ou

$$N + NS \rightarrow N_2 + S + 110 \text{ kcal.} \qquad (X,16)$$

Une étude cinétique récente ([156]) a montré l'importance de (X, 16).

Dans ces conditions, d'autres réactions pourraient contribuer à la formation du radical NS :

$$N + S_2 \rightarrow NS + S + 14 \text{ kcal} \qquad (X,17)$$
$$N + S_2 + M \rightarrow NS_2 + M \qquad (X,18)$$

suivies de :

$$NS_2 + N \rightarrow 2\,NS \qquad (X,18\ bis)$$
$$N + S + M \rightarrow NS + M + 115 \text{ kcal.} \qquad (X,19)$$

Enfin, les radicaux formés se polymérisent sur les parois d'après :

$$x\text{NS} + P \rightarrow (NS)_x + P. \qquad (X,20)$$

La comparaison avec l'étude de l'action de l'azote atomique sur H_2O offre un grand intérêt du point de vue cinétique.

La formation importante de radicaux OH et NH plutôt que de la molécule NO entraîne l'existence d'une réaction du type :

$$XH_2 + N \rightarrow XH + NH \ (X = S \text{ ou } O)$$

alors que l'on aurait :

$$XH_2 + N \rightarrow XN + H_2$$

dans le cas de H_2S.

Avec l'eau la réaction :

$$H_2O + N \rightarrow NH + OH - 30 \text{ kcal} \qquad (X,21)$$

est confirmée par l'effet isotopique en substituant D_2O à H_2O.

Cependant (X, 21) est difficile à admettre du point de vue thermodynamique d'autant plus que les radicaux NH et OH sont formés dans des états excités. Aussi, semble-t-il, H_2O est dissocié en catalysant la recombinaison des atomes d'azote, c'est-à-dire que l'on aurait l'une des réactions suivantes :

soit :

$$N + N + H_2O \rightarrow N_2 + OH + H + 110 \text{ kcal (choc triple)} \qquad (X,22)$$

soit une succession de deux collisions bimoléculaires avec formation intermédiaire d'un complexe d'addition :

$$N + H_2O \rightarrow N.H_2O \qquad (X,23)$$
$$N.H_2O \rightarrow N_2 + OH + H. \qquad (X,23\ bis)$$

La formation de la molécule excitée NH à l'état $^3\Pi$ est possible à partir des éléments pris à leur état fondamental (Cf. Chap. VII);

$NH(^3\Pi)$ peut être aussi dans ce cas produit par une réaction de résonance :

$$OH^*(^2\Sigma) + NH(^3\Sigma) \rightarrow OH(^2\Pi) + NH^*(^3\Pi). \qquad (X,24)$$

Le contraste entre ces réactions d'azote activé avec H_2O et H_2S est beaucoup moins grand qu'il n'apparaît à première vue si on admet la formation d'un complexe d'addition dans les deux cas :

$$XH_2 + N \rightarrow N.XH_2 (H_2S.N \text{ ou } H_2O.N).$$

$N.XH_2$ aurait tendance à se décomposer pour donner la réaction exothermique :

$$a) \quad N.XH_2 \rightarrow NX + H_2$$

mais les molécules complexes non décomposées peuvent réagir sur un atome d'azote :

$$b) \quad N + N.XH_2 \rightarrow N_2 + XH + H.$$

La différence essentielle entre H_2O et H_2S porterait sur la stabilité du complexe d'addition :

instable avec H_2S il y aurait prédominance de la réaction *a*) sur la réaction *b*),

plus stable avec H_2O le mécanisme *b*) serait alors plus important que *a*).

Une telle explication permet en outre de rendre compte des faits expérimentaux suivants :

α) R. A. Westbury et C. A. Winkler ([155]) ont observé par analyse des produits de la réaction azote atomique/H_2S la formation de faibles quantités d'ammoniac impliquant l'existence de la réaction (X, 13 cas *b*).

β) A côté des émissions de NH et de OH, le spectre de la flamme atomique avec l'eau présente de très

faibles bandes de NO dont l'origine pourrait être la réaction :

$$H_2O + N \rightarrow NO + H_2. \qquad (X,25)$$

B. — *Flammes des chlorures de soufre.*

La fragilité de ces molécules ainsi que celle du radical ClS (Cf. Chap. IX) a pour conséquence que ces réactions se ramènent à celles de l'atome S ou de la molécule S_2 avec l'azote actif. Il semble donc exister au sein de ces flammes un équilibre entre la production et la destruction du radical NS suivant les réactions (X, 17) (X, 18 et 18 *bis*) (X, 19) pour la production, (X, 15), (X, 20) et surtout (X, 16) pour la destruction.

C. — *Excitation électronique des radicaux* NS *et* S_2.

L'importance de (X, 16) exclut l'hypothèse d'une excitation catalytique de ce radical par recombinaison des atomes d'azote. Il apparaît donc que $NS(B^2\Pi)$ est produit par résonance avec une molécule excitée d'azote au sein de la luminescence de Lewis-Rayleigh. Il semble difficile d'admettre que les molécules N_2 $(A^3\Sigma_u^+)$ ou $N_2(^1\Pi_u)$ soient responsables d'un tel échange d'énergie : elles peuvent respectivement fournir 50 200 cm^{-1} et 69 300 cm^{-1}; on voit donc mal pourquoi l'on observerait une excitation sélective de $NS(B^2\Pi)$ alors que les molécules pourraient rendre énergétiquement possible l'observation des niveaux $^2\Delta$ ou $A^2\Sigma$ (bandes β et γ de NS).

Il semble donc que les responsables de cette excitation soient des molécules d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitées dont la réactivité a été démontrée ([103]).

Les molécules $N_2(^3\Sigma_u^+)$ dont la réactivité est bien connue (Cf. Chap. VII) peuvent être à l'origine des émissions à partir de $S_2(^3\Sigma_u^-)_{v' \leq 4}$ par transfert d'énergie dans des collisions bimoléculaires.

D. *Flamme de* CS_2.

Le fond continu mis en évidence dans des observations antérieures ([155]) semble avoir la même origine que celui mis en évidence dans la pyrolyse de CS_2 dans une onde de choc et dans différentes flammes de CS_2 (cf. Chp. IV et IX).

$$CS_2^* \rightarrow CS + S + h\nu$$

non quantifié.

Il paraît probable que le mécanisme primaire de la réaction soit :

$$CS_2 + N \rightarrow \underset{\text{complexe instable}}{[CS_2.N]} \qquad (X,26)$$

suivi de :

$$[CS_2.N] + N \rightarrow CS_2^* + N_2. \qquad (X,27)$$

Une autre réaction énergétiquement possible est :

$$CS_2 + N_2^*(^3\Sigma_u) \rightarrow CS_2^* + N_2. \qquad (X,28)$$

Si les réactions (X, 26) et (X, 27) sont certaines, la réaction (X, 28) ne pourra être mise en évidence que par une étude cinétique.

Toutes les molécules du complexe $CS_2.N$ formé ne réagissent pas avec un second atome d'azote et peuvent se décomposer suivant :

$$[CS_2.N] \rightarrow CN + S_2(^3\Sigma_g^-). \qquad (X,29)$$

Réaction thermodynamiquement plus probable que :

$$[CS_2.N] \rightarrow CS + NS. \qquad (X,30)$$

Ce complexe étant relativement stable la réaction (X, 29) n'a pas un rendement important, d'où la faible intensité observée pour les bandes de CN. L'excitation des radicaux formés semble devoir son origine à une réaction de recombinaison catalytique des atomes d'azote :

a) pour $CS(^1\Pi)$

$$CS(^1\Sigma^+) + N \rightarrow CSN. \qquad (X,31)$$

Radical stable formé à l'état fondamental

$$CNS + N \rightarrow CS(^1\Pi) + N_2. \qquad (X,32)$$

L'énergie d'excitation étant fournie par les 225 kcal de la liaison moléculaire N_2;

b) pour $CN(^2\Sigma_u)$

$$CN + N \rightarrow CN_2 \qquad (X,33)$$
$$CN_2 + N \rightarrow CN(^2\Sigma_u^+) + N_2. \qquad (X,33\ bis)$$

Enfin, les atomes S peuvent disparaître suivant l'une des deux réactions :

$$S + S + M \rightarrow S_2 + M \qquad (X,34)$$
$$S + N + M \rightarrow NS + M \qquad (X,35)$$

ces molécules se polymérisant sur les parois.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats principaux acquis dans le présent travail peuvent être résumés dans la conclusion suivante :

A. — L'excitation du radical NH après le passage d'une onde de choc dans l'ammoniac ou le mélange $N_2 + H_2$ est d'origine thermique. L'émission de NH est d'une nature totalement opposée lorsque

l'onde traverse HN_3, gaz endothermique, pur : elle est caractérisé par son écart à l'équilibre de Maxwell-Boltzman.

Cette particularité permet d'obtenir des données nouvelles sur le système $^3\Pi$ — $^3\Sigma^-$ des radicaux NH et ND excités respectivement jusqu'aux troisième et cinquième niveaux vibrationnels de l'état $^3\Pi$.

Des considérations analogues permettent d'interpréter l'émission de deux nouvelles bandes de ClO à partir de ClO_2.

La pyrolyse du diazométhane et de l'azoture de méthyle à haute température entraînent les émissions du radical CH inhabituelles dans un tube de choc.

B. — L'émission lumineuse de $NH(^3\Pi — ^3\Sigma)$ et de $N_2(^3\Pi_u — ^3\Pi_g)$ dans la réaction de l'azote actif sur l'hydrogène atomique est interprétée par l'intervention d'états électroniques excités instables de molécules NH et N_2 et de préassociations, plutôt que par un processus de transfert d'énergie par collision résonnante.

La même réaction à la température de 77 °K entraîne une flamme à spectre non quantifié dont NH_3 électroniquement excité — probablement à un état triplet — paraît responsable.

C. — La flamme atomique d'azote sur CH_2N_2 est caractérisée par une perturbation très forte, inconnue jusqu'ici, de $CN(^2\Sigma_u)$ par un état électronique de ce même radical produit lors de la décomposition d'un complexe CH_2N_2A étape initiale de la réaction d'un atome libre A sur le diazométhane.

D. — La molécule CS_2 est décomposée thermiquement par l'intermédiaire d'un état électronique excité donnant une transition vers un état répulsif. Ce mécanisme intervient aussi, semble-t-il, dans toutes les flammes atomiques de cette molécule.

L'obtention d'une réaction lumineuse, à spectre discret, relative aux atomes d'oxygène et à CS_2 — caractérisée par une excitation importante du radical CS, permet d'interpréter les processus radicalaires intervenant dans cette réaction. Elle montre que la luminescence non quantifiée, généralement observée dans les flammes atomiques d'oxygène et des dérivés sulfurés, est une réaction secondaire entre des molécules de soufre et les atomes d'oxygène en excès.

E. — L'excitation de S_2 à des niveaux $(^3\Pi_u)_{v'>9}$ au-dessus de la prédissociation qui apparaît dans les flammes atomiques de H_2S, Cl_2S ou CS_2 avec l'hydrogène ou l'oxygène atomiques, semble devoir être attribuée à un mécanisme de préassociation à partir des atomes de soufre à l'état (^{3}P) et d'états électroniques instables de S_2.

Dans le cas des flammes de l'hydrogène atomique, des nouvelles bandes de S_2 sont signalées, ainsi qu'une dizaine d'émissions d'une molécule polyatomique S_n.

Le radical ClS, nécessaire à interpréter le mécanisme de réaction des chlorures de soufre, est mis en évidence dans la photolyse éclair d'un mélange Cl_2S et Cl_4S, dans des conditions isothermes.

F. — Un nouveau système de la molécule NS est découvert dans l'action de l'azote activé sur H_2S et Cl_2S. Cette flamme est aussi caractérisée par l'émission de $S_2(^3\Sigma_u^-)_{v'\geqslant 4}$.

L'analyse vibrationnelle des vingt deux nouvelles bandes a permis de calculer les constantes de vibration du système. Il s'agit d'une transition d'un état inconnu $B^2\Pi$ vers l'état fondamental $X^2\Pi$.

La détermination des énergies de dissociation de ces deux niveaux électroniques permet de prévoir que $NS(B^2\Pi)$ se dissocie normalement en atomes d'azote excités à l'état ^{2}D et de soufre à l'état fondamental (^{3}P). L'obtention sélective de ces bandes à un niveau vibrationnel très faible laisse penser que leur excitation est provoquée par collision résonnante avec des molécules d'azote, vibrationnellement excitées, à l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. Becker. — *Z. für Physik*, 1922, **8**, 321.
(2) W. Payman et W. C. Shepherd. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1946, A **186**, 293.
(3) E. L. Resler, S. C. Lin et A. Kantrovitz. — *J. Appl. Physics*, 1952, **23**, 1390.
(4) C. E. Wittaliff et M. R. Wilson. — A.D. 1052-A. 4 *Cornell Aero Lab.* Buffalo, N.Y., 1957.
(5) I. I. Glass. — *U.T.I.A. Review*, n° 12, Institute of Aerophysic University of Toronto (1958).
(6) A. J. Gaydon et I. R. Hurle. — *The shock tube in hight temperature chemical physic*, Chapman and Hall L.T.D., London, 1963.
(7) J. N. Bradley. — *Shock Waves in Chemistry and Physic*, Methuen and Co, London, 1964.
(8) H. Petschek, P. H. Rose, H. S. Glick, A. Kane et A. Kantrovitz. — *J. Appl. Physics*, 1955, **26**, 83.
(9) D. Britton et N. Davidson. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 246.
(10) H. S. Glick. — 7e *Symposium on Combustion*, Butterworths, London, 1959.
(11) *a*) E. F. Greene et D. F. Hornig. — *J. chem. Phys.*, 1953, **21**, 617.
b) D. F. Hornig. — *Shock front Measurements by light reflectivity physical measurements in gaz dynamics*, Princeton, 1955.
(12) H. Guenebaut. — *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 692.
(13) L. Dollé. — *Thèses*, Paris, 1953.
(14) E. Mallard et H. Le Chatelier. — *Ann. des Mines*, 1883, **8**, 274 et 618.
(15) J. Combourieu. — *Rev. Inst. Français des Pétroles et Annales des Combustibles liquides*, XV, n° 7 et 8, 1960, 1-64.
(16) A. J. Gaydon. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1952, A **213**, 366.
(17) R. L. McCarthy. — *J. chem. Phys.*, 1954, **22**, 1360.
(18) L. Peyron. — *J. chim. Phys. Fr.*, 1962, p. 99.
(19) Cohn. — *J. Prakt. Chem.*, 1861, **83**, 54.
(20) Bodenstein, Harteck et Padelt. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **147**, 235.

(21) O. Dessaux et M. Durand. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, 41.
(22) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, 80.
(23) H. E. Avery, J. N. Bradley et R. Tuffnel. — *Trans. Farad. Soc.*, 1964, **60**, 335 et 857.
(24) A. G. Gaydon. — *The Spectroscopy of Flames*, 153, Chapman and Hall L. T. D., London, 1957.
(25) R. S. Mulliken. — *The Threshold of Space*, Ed. M. Zelikoff, 172, Pergamon Press. N.Y., 1957.
(26) J. C. Keck, J. C. Camm, B. Kivel et T. Wentink. *Ann. Phys.*, 1959, **7**, 1.
(27) H. B. Dunford. — *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 258.
(28) W. Jost, W. Baumann, K. W. Michel et H. Gb. Wagner. — *Institut für Physikalish chemie der Universität Göttingen*, contract n° A.F. 61 (514), 1142. Technical States Reports n° 12, 13 et 16, (1960-1961).
(29) W. H. Moberly. — *J. phys. Chem.*, 1962, **66**, 366.
(30) *a*) T. A. Jacobs. — *Ph. D. Thesis*, C.I.T., 1960.
b) T. A. Jacobs. — 8e *Symposium of Combustion*, *Butterworths*, London.
c) T. A. Jacobs. — *J. of phys. Chem.*, 1963, **67**, 665.
(31) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et I. Rebejkow. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, 2808.
(32) A. G. Gaydon, G. H. Kimbel et H. B. Palmer. — *Proc. Roy. Soc.*, 1964, A **279**, 313.
(33) G. Porter. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, n° 9, 60.
(34) D. A. Ramsay. — *J. chem. Phys.*, 1952, **20**, 1920.
(35) J. W. C. Johns et D. A. Ramsay. — *Can. J. Phys.*, 1961, **39**, 210.
(36) A. C. Myerson, F. R. Taylor et P. C. Hanst. — *J. chem. Phys.*, 1957, **26**, 1309.
(37) F. J. Wright. — *J. phys. Chem.*, 1960, **64**, 1648.
(38) R. F. Barrow, R. N. Dixon, A. Lagerquist et C. V. Wright. — *Ark. Fys.*, 1960, **18**, 543.
(39) A. Lagerquist, H. Westlerlund, C. V. Wright et R. F. Barrow. — *Ark. Fys.*, 1958, **14**, 387.
(40) A. B. Callear et R. G. W. Norrish. — *Nature* London, 1960, **188**, 53.
(41) A. B. Callear. — *Proc. Roy. Soc.*, 1963, A **276**, 401.
(42) J. Akriche. — *J. chim. Phys., Fr*, 1963, p. 732.
(43) P. Laffitte. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1924, **178**, 2176.
(44) E. D. Wilson. — *Astrophys. J.*, 1929, **69**, 34.
(45) L. Cohen. — *Fuel (Suppl.)*, 1955, 4.
(46) L. N. Liebermann. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 496.
(47) R. S. Mulligen. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 506.
(48) L. Herman, R. Herman et J. Akriche. — *J. Quant. Spect. Rad. Trans.*, 1963, **3**, 77.
(49) B. Rosen. — *Handbuch der Physik*, T. XXVII, p. 339, Springer Verlag, 1964.
(50) I. Hajal, J. Combourieu et H. Guenebaut. — *J. chim. Phys. Fr.*, 1960, **57**, 941.
(51) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1960, **251**, 1166.
(52) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et H. Guenebaut. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1963, **256**, 3082.
(53) G. Herzberg. — *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I. Spectra of diatomic molecules, D. Van Nostrand C° Inc. New York, 1957.
(54) H. Guenebaut. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1959, **249**, 2778.
(55) Funke. — *Z. Physik*, 1935, **96**, 987; 1936, **101**, 104.
(56) R. G. W. Norrish. — « The Study of Energy transfer in atoms and molecules by photochemical methods et discussion par G. Herzberg. *Extraits des rapports et discussions*, 12e *Conseil de Chimie Bruxelles*, 1962.
(57) F. O. Rice. — *Advances in Chemistry Series*, 1962, **36**, 6.
(58) S. N. Foner et R. L. Hudson. — *J. chem. Phys.*, 1958, **28**, 719.
(59) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et M. Durand. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 645.
(60) F. W. Kirbride et R. G. W. Norrish. — *J. chem. Soc.*, 1933, p. 119.
(61) G. Pannetier. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1950, **231**, 1495.
(62) G. Pannetier et A. G. Gaydon. — *Nature* London, 1948, **242**, 1961.
(63) G. E. Beale et H. P. Broida. — *J. chem. Phys.*, 1959, **31**, 1030.
(64) H. Dreescamp. — *Z. Naturforsh*, 1957, **12**, 876.
(65) R. H. Tourin, P. M. Henry et E. T. Liang. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1961, **51**, 800.
(66) A. M. Meinel. — *Astrophys. J.*, 1950, **112**, 586.
(67) C. Y. Fan. — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1760.
(68) A. E. Douglas. — *Can. J. Phys.*, 1952, **30**, 302.
(69) K. R. Jennings et J. W. Linnett. — *Trans. Farad. Soc.*, 1960, **56**, 1737.
(70) R. N. Dixon. — *Spectroscopy* 127. Institute of Petroleum London, 1962.
(71) G. Herzberg et D. N. Travis. — *Can. J. Phys.*, 1964, **42**, 1658.
(72) L. Marsigny. — *Thèses Paris*, 1963.
(73) G. Pannetier, L. Marsigny et H. Guenebaut. — *J. chim. Phys., Fr.*, 1961, p. 725.
(74) Y. Tanaka et A. S. Jursa. — *J. Opt. Soc. America*, 1961, **51**, 1239.
(75) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand. *J. chim. Phys. Fr.*, 1961, p. 513.
(76) M. Charton. — *Rev. Inst. Fr. Petroles*, 1958, **13**, 639.
(77) J. Jamin et I. Eyraud. — *J. phys. Rad.*, 1957, **15**, 887.
(78) J. Laroche. — *Thèses Paris*, 1961.
(79) R. N. Varney. — *a*) *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 708.
b) *J. chem. Phys.*, 1959, **31**, 1314.
(80) W. E. Groth et O. Oldenberg. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 729.
(81) V. Cermak et Z. Herman. — *J. chem. Phys.*, 1960, **57**, 717.
(82) *a*) C. E. Fairchild, A. B. Prag et K. C. Clarc. — *J. chem. Phys.*, 1963, **39**, 794.
b) A. B. Prag et K. C. Clark. — *J. chem. Phys.*, 1963, **39**, 799.
(83) A. M. Bass. — *J. chem. Phys.*, 1964, **40**, 695.
(84) P. Lewis. — *Astrophys. J.*, 1900, **12**, 8.
(85) R. J. Strutt. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1911, A **67**, 219.
(86) R. J. Strutt et A. Fowler. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1912, A **86**, 105.
(87) R. J. Strutt. — *Proc. Roy. Soc., London*, 1915, A **91**, 303.
(88) J. W. Edwards. — *Formation and Trapping of free radicals*, Chap. viii, Ed. A. M. Bass et H. P. Broida, Academic Press N.Y., 1960.
(89) *a*) K. R. Jennings et J. W. Linnett. — *Quart. Rev.*, 1958, **12**, 116.
b) G. G. Manella. — *Chem. Rev.*, 1963, **63**, 1.
(90) H. Sponer. — *Z. Phys.*, 1925, **34**, 622.
(91) G. Cario et J. Kaplan. — *Z. Phys.*, 1929, **58**, 769.
(92) S. K. Mitra. — Active Nitrogen, A New Theory, *Indian Association for cultivation of Sciences*, Calcutta, 1945.
(93) *a*) D. S. Jakson et H. I. Schiff. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 2333.
b) J. Berkowitz, W. A. Churka et G. B. Kistiakowsky — *J. chem. Phys.*, 1956, **25**, 457.
c) S. N. Foner et R. L. Hudson. — *J. chem. Phys.*, 1962, **37**, 1662.
(94) Heald et Beringer. — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 645.
(95) *a*) Y. Tanaka, A. S. Jursa, F. J. Leblanc et E. C. Y. Inn. *Planetary Space Sc.*, 1959, **1**, 7.
b) C. A. Barth. — *J.P.L. Techn. Rep.* n° 32, Jet propulsion laboratory Pasedena, California, 1963.

(96) Y. Tanaka, A. S. Jursa et F. Leblanc. — *The Threshold of space Ed.* M. Zelikoff Pergamon Press 1957, New York.
(97) *a*) P. K. Carroll et H. E. Rubaclaya. — *Proc. Phys. Soc.*, 1960, **76**, 337.
b) F. J. Le Blanc, Y. Tanaka et A. Jursa, — *J. chem. Phys.*, 1958, **29**, 949.
(98) V. H. Kurzweg et H. P. Broida. — *J. Mol. Spectry*, 1959, **3**, 388.
(99) G. Pannetier, P. Goudmand, H. Guenebaut et L. Marsigny. — *J. chim. Phys. Fr.*, 1960, **57**, 951.
(100) *a*) P. K. Carroll. — *J. chem. Phys.*, 1962, **37**, 805.
b) R. S. Mulliken. — *J. chem. Phys.*, 1962, **37**, 809.
(101) *a*) C. K. Stanley. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 821.
b) Y. Tanaka, F. L. Leblanc et A. S. Jursa. — *J. chem. Phys.*, 1959, **30**, 1624.
(102) R. A. Young et K. C. Clark. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 607.
(103) *a*) G. R. Freeman et C. A. Winkler. — *J. Phys. chem.*, 1955, **59**, 371.
b) K. F. Kaufman et J. R. Kelso. — *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 1209.
c) K. Dressler. — *J. chem. Phys.*, 1959, **30**, 1621.
d) J. E. Morgan et J. H. Schiff. — *Can. J. Chem.*, 1963, **41**, 903.
(104) G. Pannetier, H. Guenebaut et I. Hajal. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, 1959.
(105) R. W. Lunt et J. E. Mills. — *Trans. Farad. Soc.*, 1935, **31**, 1030.
(106) E. R. Zabolotny et H. Gesser. — *J. phys. Chem.*, 1962, **66**, 408.
(107) G. G. Manella. — *J. chem. Phys.*, 1962, **36**, 1079.
(108) R. S. Mulligen. — *Rev. Mod. Phys.*, 1932, **4**, 1.
(109) R. W. Nicholls. *Ann. Geophys.*, 1964, **20**, 144.
(110) R. G. Bennett et F. W. Dalby. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 1716.
(111) H. Guenebaut et P. Goudmand. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1961, **253**, 2941.
(112) *a*) K. D. Bayes. — *Can. J. Chem.*, 1961, **39**, 1074.
b) R. C. Nelson, A. N. Wright et C. A. Winkler. *Symposium on some fondamental aspects of atomic reactions* 1960, Mc Gill University, Montreal, Canada.
c) A. N. Wright et C. A. Winkler. — *J. phys. Chem.*, 1963, **67**, 172.
(113) *a*) K. H. Becker et K. H. Welge. — *Z. Naturforsch*, 1963, **18** a, 600.
b) K. H. Becker et K. H. Welge. — *Z. Naturforsch*, 1964, **19** a, 1006.
c) K. Beyer et K. H. Welge. — *Z. Naturforsch*, 1964, **19** a, 19.
(114) G. Pannetier, H. Guenebaut et L. Marsigny. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1959, **249**, 1670.
(115) *a*) W. Forst, H. G. W. Evans et C. A. Winkler. *J. chem. Phys.*, 1957, **61**, 320.
b) H. G. W. Evans et C. A. Winkler. — *Can. J. Chem.*, 1956, **34**, 1217.
(116) *a*) H. B. Dunford, H. Evans et C. A. Winkler. — *Can J. Chem.*, 1956, **34**, 1074.
b) H. Evans. — *Ph D. Thèsis*, McGill University, 1955.
(117) K. Steward. — *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 663.
(118) F. O. Rice et M. Freamo. — *J. Am. chem. Soc.*, 1951, **73**, 5529.
(119) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et M. Durand. — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1962, **254**, 1599.
(120) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et C. A. Winkler. — *J. chim. Phys. Fr.* (sous presse).
(121) *a*) G. Herzberg et J. Shoosmith. — *Nature* London, 1959, **183**, 1801.
b) G. Herzberg. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1961, A **262**, 291.
(122) G. Herzberg et P. A. Warsop. — *Can. J. Phys.*, 1963, **41**, 286.
(123) *a*) G. Herzberg. — *Z. Physik*, 1928, **49**, 512.
b) H. Beutler et M. Fred. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 107.
c) N. H. Kiess et H. P. Broida. — *J. Mol. Spectry*, 1961, **7**, 194.
(124) G. H. Dieke et H. M. Crosswhite. — *Bumblelee series rep.*, 87 John Hopkins University, 1948.
(125) N. H. Kiess et H. P. Broida. — 7e *Symposium on combustion*, p. 207, Butterworths Scientific publications, 1959.
(126) H. E. Radford et H. P. Broida. — *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 231.
(127) G. H. Dieke. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 870.
(128) R. J. Schmid, L. Gerö et Zemplèn. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1938, **50**, 283.
(129) L. Wallace. — *Astrophys. J.*, 7 Suppl., 1962, p. 68.
(130) P. Pascal. — *Nouveau traité de Chimie Minérale*, T. XIII, 1047, Masson et Cie, 1960.
(131) G. Pannetier. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1950, **229**, 833.
(132) *F.* Bohem et K. Bonhoeffer. — *Z. phys. Chem.*, 1926, **119**, 385.
(133) *a*) A. G. Gaydon. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **205**, 118.
b) A. G. Gaydon et H. G. Wolfhart. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, A **213**, 366.
(134) *a*) P. Harteck et U. Kopsh. — *Z. Electrochem.*, 1930, **36**, 714; *Z. phys. Chem.*, 1939, B **12**, 327.
b) P. W. Schenk et H. Jablonowski. — *Z. Electrochem.*, 1939, **45**, 650; *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1940, **244**, 397.
(135) S. Leach. — *Thèses Paris*, 1953.
(136) J. E. Meakin et R. F. Barrow. — *Can J. Phys.*, 1962, **40**, 337.
(137) B. Rosen. — *Tables des Constantes*, T4 Hermann et Cie, Paris, 1951.
(138) J. Berkowitz et J. R. Marquard. — *J. chem. Phys.*, 1963, **39**, 275.
(139) M. Horani, S. Leach et J. Rostas. — *C. R.* 6e *Conférences Intern. phen. ion-gaz*, p. 45, Paris, 1963.
(140) E. Ollson. — *Z. Physik.*, 1937, **108**, 40.
(141) A. G. Gaydon et G. Whittingham. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1946, A **189**, 313.
(142) T. M. Sugden et A. Demerdache. — *Nature*, 1962, **195**, 596.
(143) A. G. Gaydon. — *Dissociation energies*, Chapman and Hall L.T.D., London, 1953.
(144) L. Herman et R. Herman. — *Nature*, 1963, **197**, 677; *J. Quant. Spectry Rad. Trans.*, 1963, **3**, 247.
(145) A. Fowler et W. H. Vaidya. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1931, A **132**, 310.
(146) B. B. Darwent et R. Roberts. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1953, A **216**.
(147) T. M. Sugden. — *Ann. Rev. phys. Chem.*, U.S.A., 1962, **13**, 369.
(148) V. N. Kondratiev. — *Zhurn., fiz. Khimü*, 1940, **14**, 281; *Acta Phys. Chim.*, U.R.S.S., 1940, **12**, 665.
(149) R. G. W. Norrish et A. P. Zeelenberg. — *Proc. Roy. Soc.*, 1957, A **240**, 293.
(150) L. Herman, J. Akriche et H. Grenat. — *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, 1962, **2**, 215.
(151) B. Kleman et E. Werhagen. — *Ark. Fys.*, 1953, **6**, 259.
(152) W. D. McGrath. — *J. chem. Phys.*, 1960, **33**, 297.
(154) R. J. Strutt. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1913, A **88**, 539.
(155) R. A. Westbury et C. A. Winkler. — *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, 334.
(156) J. A. S. Bett et C. A. Winkler. — *J. phys. Chem.*, 1964, **68**, 2501.

(157) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et N. Tavernier. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1962, **255**, 91.
(158) A. Fowler et C. J. Bakker. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A **136**, 28.
(159) P. B. Zeeman. — *Can. J. Res.*, 1951, **29**, 174.
(160) R. F. Barrow, A. R. Downie et R. K. Laird. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, A **65**, 70.
(161) R. F. Barrow, G. Drummond et P. B. Zeeman. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 365.
(162) M. M. Patel. — *Zeitch für Physik*, 1963, **173**, 347.
(163) N. A. Narasimham et K. Srikameswaran. — *Proc. In. Acad. Sciences*, 1963, A **56**, 325.
(164) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et N. Tavernier. — *J. chim. Phys. Fr.*, 1964, p. 395.
(165) G. Pannetier, O. Dessaux, I. Arditi et P. Goudmand. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1964, **259**, 2198.
(166) N. A. Narasimham et K. Srikameswaran. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1964, A **59**, 227.
(167) J. J. Smith et B. Meyer. — *J. Mol. Spectry*, 1964, **14**, 160.
(168) J. A. S. Bett et C. A. Winkler. — *J. phys. Chem.*, 1964, **68**, 2735.
(169) N. A. Narasimham et K. Srikameswaran. — *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1963, A **56**, 316.
(170) A. Lagerquist et E. Miescher. — *Helv. Phys. Acta*, 1958, **31**, 221.
(171) G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux et I. Arditi. — *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1965, **260**, 2155.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale 1

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre I. — Étude théorique de la formation des ondes de choc planes dans un tube de choc 3

Chapitre II. — Intérêt et réalisation expérimentale d'un tube à onde de choc 11

Chapitre III. — Dispositifs expérimentaux 15

DEUXIÈME PARTIE

Chapitre IV. — Pyrolyse de composés stables et combustion de certains d'entre eux dans l'oxygène après le passage d'une onde de choc 21

Chapitre V. — Comportement de quelques gaz à caractère endothermique soumis à l'action d'une onde de choc 28

TROISIÈME PARTIE

Chapitre VI. — Observations spectroscopiques de jets moléculaires de l'azote 39

Chapitre VII. — L'azote actif : ses réactions avec l'hydrogène atomique. Mécanisme d'excitation du radical NH dans les flammes atomiques 46

Chapitre VIII. — Réactions de l'azote activé 56

QUATRIÈME PARTIE

Chapitre IX. — Réactions de l'hydrogène et de l'oxygène atomiques sur quelques dérivés du soufre 64

Chapitre X. — Réactions de l'azote activé sur des dérivés du soufre. Identification d'un nouveau système du radical NS 72

Conclusion générale 80

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Incidences chimiques du développement des lasers.* »

Vu et approuvé :
Paris, le 3 aout 1965.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, LUISANT-CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1965).